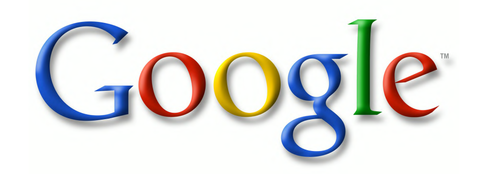
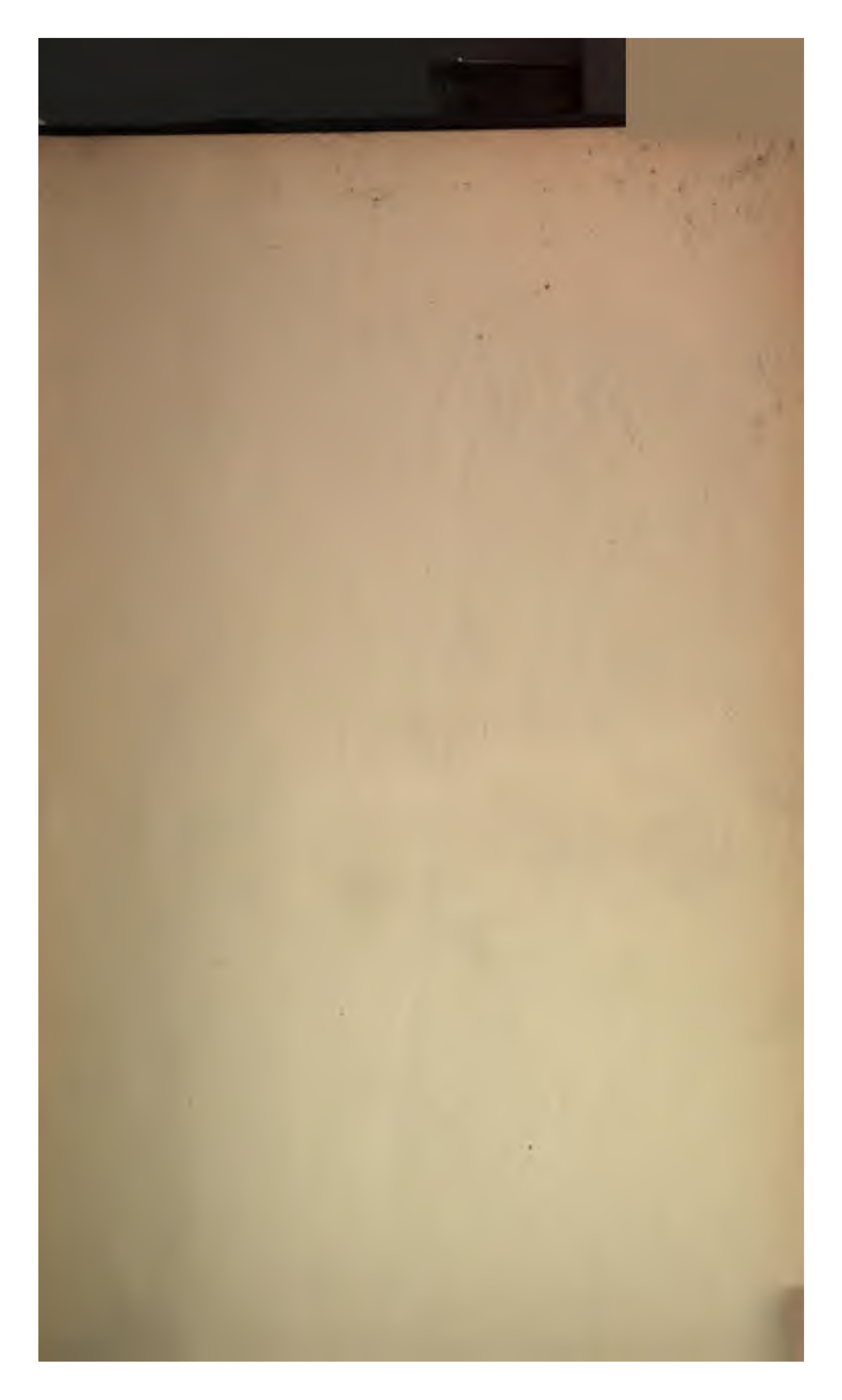




PGE

Wiedeman



[redacted]

DIE LEHRE

VON DER

ELEKTRICITÄT.

ZWEITER BAND.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

[redacted]

DIE LEHRE

VON DER

ELEKTRICITÄT

VON

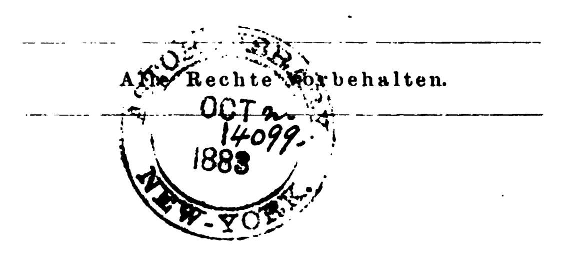
GUSTAV WIEDEMANN.

ZUGLEICH ALS DRITTE VÖLLIG UMGEARBEITETE AUFLAGE DER
LEHRE VOM GALVANISMUS UND ELEKTROMAGNETISMUS.

ZWEITER BAND.

MIT 194 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1883.


NEW-YORK.
OCT
14099.
1883

INHALT.

III. Verhalten verschiedener Körper gegen die Elektricität
(Fortsetzung).

B. Schlechte Leiter.

Erstes Capitel.

Zweites Capitel.

Drittes Capitel.

Viertes Capitel.

Fünftes Capitel.

Inhalt.

IV. Beziehungen zwischen Elektricität und Wärme.

Erstes Capitel.

Zweites Capitel.

V. Elektrochemie.

Erstes Capitel.

Zweites Capitel.

Drittes Capitel.

Viertes Capitel.

Fünftes Capitel.

Sechstes Capitel.

(Der vorliegende Band ist etwa mit dem Ende des Jahres 1882 abgeschlossen worden.)

III.

VERHALTEN

VERSCHIEDENER KÖRPER

GEGEN DIE

ELEKTRICITÄT.

(FORTSETZUNG.)

B. Schlechte Leiter.

Erstes Capitel.

Dielektrische Ladung der Körper.

I. Ladung ohne Mittheilung freier Elektricität von aussen.

Bringen wir vor einen z. B. positiv geladenen Conductor einen ihm 1
conaxialen isolirten Metallcylinder, der aus zwei sehr gut an einander passenden, auf Glasfüssen stehenden Längshälften zusammengesetzt ist, so laden sich nach Bd. I, §. 14, seine beiden Enden resp. mit positiver und negativer Elektricität und diese Ladung kann mittelst Bestäubung durch Mennigeschwefelpulver nachgewiesen werden. Dieselbe Ladung zeigt auch ein ebenso angeordneter kurzer Cylinder von Harz oder Guttapercha. Sowohl die Ladung des Leiters, wie die des Nichtleiters (bei letzterem bei nicht zu lange dauernder Influenz) verschwindet sofort bei Entfernung des Conductors; die Bestandtheile des Pulvergemisches haften dann nicht mehr an den beiden Cylindern. In so weit verhalten sich beide scheinbar ganz gleich. Indess besteht doch ein wesentlicher Unterschied [1]).

Trennt man die beiden Längshälften des Metallcylinders von einander, so bewahren beide die in ihnen vertheilten Elektricitäten.

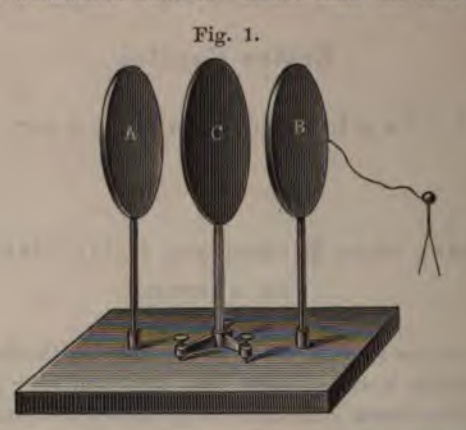
---

[1]) Das verschiedene Verhalten der Dielektrica und Leiter ist schon lange bekannt. Bereits Musschenbroek (Mém. de l'Acad. de Paris, p. 2, 1746*) u. Wilke (Abhandl. d. k. schwed. Akad. 1777, p. 245*) fanden, dass sich Leydener Flaschen von verschiedenen Glassorten bei gleichen Belegungen verschieden stark laden lassen. Cuthbertson beobachtete ebenfalls, dass Flaschen von weissem und grünem Glase bei gleicher Ladung verschiedene Elektricitätsmengen aufnehmen. Darauf stellte Cavendish seine Bd. I, §. 132 erwähnten Versuche an; indess erst nach den Experimenten von Faraday wurde das Studium dieser Verhältnisse von Neuem aufgenommen.

Trennt man die Längshälften des isolirenden Cylinders bei sehr kurz dauernder Influenz von einander, so erweisen sie sich als unelektrisch; erst nach längerer Influenz verhalten sie sich wie die Hälften des Metallcylinders.

2 Dementsprechende Versuche kann man mit einem Condensator anstellen, zwischen dessen Platten man Metallplatten oder schlecht leitende, dielektrische Platten bringt (vergleiche Thl. I, §. 27). Die Platten des Condensators dürfen hierbei die letzteren nicht berühren, damit ihre Elektricitäten nicht direct auf dieselben übergehen können, wodurch sich die Verhältnisse wesentlich ändern. Ladet man die eine Collectorplatte

Fig. 1.



A eines Condensators, Fig. 1, z. B. positiv und verbindet die Collectorplatte B mit einem Elektroskop, so zeigt dieses einen Ausschlag mit positiver Elektricität. Stellt man zwischen die Platten eine ihnen parallele, isolirte, nicht allzu dünne und nur wenig grössere Platte C von Metall oder von Schellack, Ebonit u. s. f., so divergiren die Goldblättchen des Elektroskops stärker. Man kann die Platte C mit ihrem Fuss auch mittelst eines Charniers auf einem Schlitten auf dem Prisma des Apparates Thl. I, §. 169 anbringen und sie von der Seite her zwischen die Condensatorplatten legen. Verbindet man A nach seiner Ladung und nach Ableitung von B mit einem Elektrometer, so vermindert sich sein Ausschlag beim Zwischenbringen der Ebonitplatte. Die gleiche Elektricitätsmenge $+E$ in A hat also beim Zwischenbringen der Ebonitplatte eine grössere ungleichnamige Elektricitätsmenge $-E_1$ in B angezogen und eine grössere gleichnamige $+E_1$ in B abgestossen, als vorher. Wird letztere abgeleitet, so ist in Folge der Anziehung von $-E_1$ auf $+E$ das Potentialniveau in der Platte A verringert. Um dasselbe auf das frühere zu bringen, bedarf es einer Zufuhr von neuer Elektricität. Die Capacität des Condensators hat sich demnach durch die Einfügung der Ebonitplatte vergrössert.

Wendet man hierbei an Stelle von C eine Metallplatte an, so erhalten die Goldblättchen des Elektroskops sofort ihre Maximaldivergenz, wendet man Platten von Schellack, Ebonit u. s. f. an, so divergiren sie ebenfalls sogleich um einen bestimmten Winkel; derselbe nimmt aber dann noch allmählich bis zu einem Maximum zu. (Eine Ausnahme machen homogene Krystallplatten s. w. u.) 3

Die Capacität des Condensators steigt also bei Zwischenbringen der Metallplatte sofort bis zu einem Maximum; bei Zwischenbringen der isolirenden Platte erst bis zu einem bestimmten Werth, der nachher bis zu einem Maximum anwächst.

Man kann hierbei auch vor dem Zwischenschieben der isolirten Platte C das Goldblattelektroskop ableitend berühren, wobei die negative Elektricität sich wie vorher auf Platte B ansammelt, die positive in den entfernteren Theilen der Ableitung und bei Fortnahme der letzteren daselbst verbleibt. Das Elektroskop zeigt dann kaum eine Divergenz, da die Dichtigkeit der negativen Elektricität auf seinen Goldblättchen zu gering ist. Beim Zwischenschieben der Metallplatte C divergiren dieselben mit positiver Ladung [1]). 4

Entfernt man die Platten C aus dem Zwischenraume zwischen den Condensatorplatten oder entladet die letzteren durch Verbindung mit der Erde, so erweist sich die Metallplatte auch nach beliebig langem Verweilen zwischen denselben unelektrisch, die nichtleitenden Platten nur nach den ersten Momenten, später sind sie (mit Ausnahme von ganz homogenen Krystallplatten s. w. u.) auf der der Platte A zugekehrten Seite dauernd negativ, auf der B zugekehrten Seite dauernd positiv elektrisch. Man kann dies entweder durch Bestäuben mit Mennige-Schwefelpulver nachweisen, oder indem man die isolirende Platte mit der einen z. B. A zugekehrten Seite auf eine abgeleitete Metallplatte legt, die sie nicht innig berührt, wodurch in letzterer positive Elektricität gegen die isolirende Platte hingezogen wird und negative Elektricität entweicht. Die beiden an der Berührungsfläche angehäuften entgegengesetzten Elektricitäten wirken dann nicht nach aussen. [illegible] der Platte C ein isolirtes [illegible] ableitet, so wird in [illegible] die positive [illegible] an einem Elektroskop [illegible] Fläche von C [illegible] Seite der Platte C [illegible]. 5

[1]) [illegible] ren Gaugain. [illegible] ner, Pogg. Ann. [illegible]

Wenn auf diese Weise die Ladung der beiden Seiten des schlechten Leiters mit der Zeit in der That in einem Condensator zunimmt, in welchem die Metallplatten durch so grosse Zwischenräume von der schlecht leitenden Platte getrennt sind, dass kein directer Uebergang der Elektricitäten stattfindet, so muss bei Verbindung der Collectorplatte mit einer constanten Elektricitätsquelle und Ableitung der Condensatorplatte die erstere Platte durch Rückwirkung des geladenen Dielektricums eine immer stärkere Ladung annehmen.

6 Man darf bei diesen Versuchen keine Zwischenplatten C von Metall anwenden, welche sehr dünn und bedeutend grösser sind, als die Platten A und B, oder letztere durch zwei Kugeln ersetzen, zwischen welche man die grössere Platte schiebt. In diesem Falle ändert sich die Vertheilung der Elektricität in Platte C; in ihrer Mitte sammelt sich negative, an ihren Rändern positive Elektricität an. Aehnlich verhält es sich, wenn C nur von der Seite zwischen A und B geschoben wird, wo sich ebenfalls an der zwischen ihnen liegenden Stelle von C negative, auf den ferneren positive Elektricität anhäuft [1]). Ist die Platte C zur Erde abgeleitet, so entweicht letztere Elektricität, und ist C hinlänglich gross, so kann durch die Wirkung ihrer negativen Elektricität die Influenz der positiven Elektricität von A auf B völlig ausgeglichen werden; ein mit B verbundenes Elektroskop zeigt keine Divergenz der Goldblättchen. Diese nach Obigem rein secundäre Wirkung hat ganz den Anschein, als ob das Elektroskop vor der Influenz des elektrisirten Körpers durch Platte C wie durch einen Schirm geschützt würde.

Isolirende Platten an Stelle von C eignen sich nicht zu diesen Versuchen, da die vertheilte positive Elektricität in Folge der schlechten Leitung nicht hinlänglich schnell von den direct influenzirten Stellen zu der ferneren entweichen kann [2]).

7 Man kann die erwähnten Versuche nach Faraday [3]) auch in der Weise anstellen, dass man zwei in einer Glocke parallel neben einander

---

[1]) Riess, Pogg. Ann. **92**, p. 337, 1854*, Abh. I, p. 13*. — [2]) In einzelnen Fällen hat Riess (l. c.) auch bei grösseren und dünneren dielektrischen Platten, z. B. von Glimmer und Glas, namentlich zwischen Kugeln, Verminderungen der Influenz beobachtet. Brongersma (Pogg. Ann. **152**, p. 200, 1874*) hat indess den ganzen Apparat unter einen durch Chlorcalcium getrockneten Glaskasten gesetzt, Platte A geladen, B abgeleitet, die Platten C durch Drehen des sie tragenden Armes aus dem Raum zwischen den Condensatorplatten entfernt und schnell vor eine vierte mit einem Elektroskop verbundene Platte gebracht. Dasselbe divergirte nicht, wenn die Platte C eine Vermehrung der Influenz zwischen den Condensatorplatten bewirkte, es divergirte, wenn sie eine Verminderung verursachte, so dass dann also wahrscheinlich eine allmähliche Ableitung der gleichnamigen Influenzelektricität von C durch die Halter u. s. f. stattgefunden hatte. Letzteres zeigte sich namentlich in feuchter Luft. Bei Anwendung von Kugeln trat dies in Folge der stärkeren Influenz schon ein, ehe die Platten ganz zwischen die Kugeln geschoben waren. — [3]) Faraday, Exp. Res. §. 1307, 1838*.

isolirt aufgehängte Goldblättchen mit zwei parallelen Metallplatten *A* und *B* von 5″ Durchmesser verbindet, in deren Mitte man eine dritte, z. B. positiv geladene Platte *C* schiebt. Leitet man die Platten *A* und *B* ab und entfernt die Ableitung, so werden beide mit negativer Elektricität geladen. Die Dichtigkeit derselben auf den Goldblättchen ist zu gering, um sie merklich zur Divergenz zu bringen. Schiebt man aber die Platte *C* an *A* heran, so ziehen sich die Goldblättchen an, indem durch die überwiegende Influenz der Elektricität in *C* auf *A* das mit *A* verbundene Goldblatt sich positiv, das mit *B* verbundene in Folge der geringeren Anziehung auf die Elektricität in *B* negativ ladet, wie man durch Annäherung einer geriebenen Glas- oder Siegellackstange zeigen kann. Werden die Platten *A*, *B*, *C* auf ihre frühere Stellung zurückgeführt und zwischen *A* und *C* isolirte Platten von Metall, dicke Platten von Schellack u. s. f. gebracht, so ziehen sich wieder die Goldblättchen an; und die gleiche Probe, wie vorher, zeigt die gleiche Elektrisirung derselben. Bei Zwischenschieben einer abgeleiteten Metallplatte zwischen *A* und *C* zeigt sich ebenfalls die Verminderung der Influenz auf *A* u. s. f.

8 Den Einfluss des Dielektricums auf die Ladung eines Condensators kann man auch sehr deutlich nachweisen, wenn man die Platten desselben in einiger Entfernung einander gegenüberstellt, die eine mit dem Conductor einer Elektrisirmaschine, die andere mit der Erde verbindet. Beide Platten werden zugleich mit den einander nahegestellten Kugeln eines Funkenmikrometers verbunden. Man zählt bei gleichförmiger Drehung der Scheibe der Maschine die in einer bestimmten Zeit zwischen den Kugeln übergehenden Funken[1]). Wird zwischen die Condensatorplatten eine Glasplatte gebracht, so treten die Funken seltener ein, sind aber kräftiger. Um also die Platten auf ein gleiches Potentialniveau zu laden, bedarf es einer grösseren Elektricitätsmenge, die Capacität des Condensators ist wiederum durch Einschaltung der Glasplatte grösser geworden[2]).

9 Bei allen diesen Influenzversuchen wirkt die vertheilende Kraft auch auf die im Inneren gelegenen Theile des Dielektricums. Dies hat Faraday[3]) durch folgenden Versuch dargethan:

Bringt man in ein Gefäss voll Terpentinöl Seiden- oder Korkstückchen und senkt zwei Drähte hinein, deren einer mit der Elektrisirmaschine, deren anderer mit der Erde verbunden ist, so reihen sich die Stückchen an einander.

---

[1]) Belli, Fisica sperimentale 3, p. 225, 1838*. — [2]) Diese Methode kann zugleich zur Prüfung der §§. 120 u. flgde. berechneten Gesetze, z. B. über die Capacität eines Condensators von verschieden grossen, verschieden weit von einander entfernten Platten u. s. f. dienen. — [3]) Faraday, Exp. Res. 13, §. 1570, 1838*.

10 Das in den erwähnten Versuchen hervortretende verschiedene Verhalten der Leiter und Nichtleiter führt unmittelbar zu einer bereits Thl. I, §. 28 angedeuteten Hypothese über die Art der Vertheilung der Elektricität in den Körpern, welche sich den früheren Anschauungen über die Erregung des Magnetismus in magnetisirbaren Körpern durch äussere magnetische Einflüsse anschliesst.

Wir können annehmen, dass zunächst in den einzelnen, für sich als vollkommene Leiter anzusehenden Molecülen aller Körper die Elektricitäten durch die Influenz in sehr kurzer Zeit in der Richtung der influenzirenden Kraft geschieden, die Molecüle also elektrisch polarisirt werden. In den Nichtleitern verweilen die Elektricitäten in denselben und vereinen sich bei der Entfernung der Elektricitätsquelle wieder; erst allmählich gehen die einander zugekehrten, entgegengesetzten Elektricitäten der benachbarten Molecüle zu einander über und gleichen sich aus, so dass nun an den Enden des Körpers freie Elektricitäten auftreten. In den Leitern findet dieser letztere Process unmittelbar nach der Polarisirung der einzelnen Molecüle statt. Der Uebergang von Molecül zu Molecül, ebenso wie die Scheidung der Elektricitäten in den Molecülen kann aber mehr oder weniger schnell und in grösserem oder geringerem Grade erfolgen und abhängig sein von der Grösse der Ladung der Molecüle resp. der Nähe ihrer elektrischen Pole an einander. In dieser Hinsicht könnten die Leiter und Nichtleiter nur quantitativ, nicht specifisch von einander verschieden sein.

11 In allen Fällen hat man folgende zwei Vorgänge in den Nichtleitern genau zu unterscheiden:

1) die in sehr kurzer Zeit erfolgende und bei Aufhebung der Kraft schnell wieder verschwindende Polarisation ihrer Theilchen;

2) den allmählichen Uebergang der Elektricität zwischen ihnen durch Leitung und die dadurch erfolgende andauernde Ladung.

Wir behandeln zuerst nur die Polarisation der Theilchen, welche man mit dem Namen der dielektrischen Polarisation zu bezeichnen pflegt.

12 Ueber die Art, in welcher die Polarisation der Molecüle der Dielektrica vor sich geht, kann man verschiedene Hypothesen machen, welche ebenfalls den Ansichten über die Natur des Magnetismus nachgebildet sind. Schon Configliachi und später Belli[1]) nahmen bei der Influenz eine Polarisation der Theilchen des Dielektricums an, in denen die vorher verbundenen Fluida geschieden würden, so dass die negative Elektricität sich der positiven, die positive der negativen Platte des Conden-

---

[1]) Belli, Corso element. di fisica sperimentale 3, p. 227, 294, 1838* und Configliachi, siehe ebendaselbst, dann ausführlicher Clausius s. w. u.

sators zukehrte, zwischen denen sie eingefügt sind. Diese Scheidung sollte zuerst schnell bis zu einer der scheidenden Kraft proportionalen, bedeutenden Höhe anwachsen, dann aber noch allmählich zunehmen und bei der Entladung des Condensators erst schnell, dann aber noch langsam eine Zeit lang abnehmen, wodurch sich die Bildung des Rückstandes bei der Entladung der Leydener Flasche (s. w. u.) erklärte. In verschiedenen Dielektricis sollte die Scheidung in verschiedenem Maasse erfolgen.

Um die später noch genauer zu behandelnde ungleich starke Polarisirbarkeit der Molecüle der verschiedenen Dielektrica in Rechnung ziehen zu können, hat man bildlich (nach dem Vorgang von Poisson für den Magnetismus) angenommen, die Dielektrica enthielten in gleichen Volumen eine verschiedene Anzahl völlig von einander isolirter und gleicher, etwa kugelförmiger leitender Molecüle[1]). Dann muss in demjenigen, welches die $n$fache Molecülzahl enthält, auch die durch die gleiche Kraft in der Volumeneinheit influenzirte Elektricität die $n$fache sein, vorausgesetzt, dass keine elektrisirende Wechselwirkung der einzelnen Molecüle eintritt.

Nach einer anderen Vorstellung ist in jedem Molecül der Dielek- 13
trica eine grosse Anzahl schon von vornherein elektrisch polarer Partialmolecüle (oder Atome) enthalten, die im unelektrischen Zustande des Körpers mit ihren die Pole verbindenden elektrischen Axen nach allen Richtungen durch einander liegen, so dass sie nach keiner Richtung nach aussen elektrisch wirken. Bei Einwirkung äusserer z. B. positiv elektrischer Kräfte suchen sich alle Partialmolecüle in die Richtung der Resultante jener Kräfte einzustellen, so dass sie gegen dieselbe ihre negativen Pole kehren. Sie werden an der völligen Einstellung durch die mechanischen Molecularkräfte gehindert und durch letztere nach Aufhebung der elektrischen Kräfte wieder in ihre unelektrischen Lagen zurückgedreht. Bei wachsender elektrischer Kraft drehen sich die Partialmolecüle weiter gegen jene Richtung hin, so dass dadurch die Summe der Producte der Projectionen ihrer Axen auf dieselbe mit den an ihren Enden befindlichen elektrischen Massen, das elektrische Moment der Molecüle nach obiger Richtung immer mehr wächst und somit auch das von einer äusseren elektrischen Kraft auf dieselben ausgeübte Drehungsmoment. Die verschiedenen Körper könnten sich dadurch unterscheiden, dass einmal die Zahl der elektrischen Partialmolecüle in jedem Molecül, resp. in jeder Volumeneinheit verschieden wäre; sodann könnten die Enden ihrer Axen mit verschiedenen Elektricitätsmengen beladen sein; endlich könnte sich auch ihrer Drehung durch die Molecularkräfte ein verschiedener Widerstand entgegenstellen, wodurch das durch gleiche äussere Kräfte erzeugte elektrische Moment verschieden würde. An der Grenzstelle zweier derartig gerichteter Molecüle von verschiedenem Stoff

[1]) Clausius, Abhandlungen, 2. Aufl., 2, p. 64, 1879*.

ʒen die Axen mit ihren entgegengesetzten Polen einander gegenüber; e äussere Kraft übt auf das Molecül mit grösserem elektrischen Mont ein grösseres Drehungsmoment aus und der Körper kann sich in ge dessen drehen.

Da erfahrungsgemäss die Influenzwirkungen den äusseren influenziden Kräften proportional sind, so muss man bei dieser Hypothese fer- annehmen, dass die Drehungen der Partialmolecüle sehr klein, also h die erzeugten elektrischen Momente den Kräften proportional sind.

Bei vollkommen elastischen Körpern könnte diese Einstellung sofort ɔlgen und sofort wieder verschwinden, bei unvollkommen elastischen ınten analage Verhältnisse in der Ausbildung und dem Verschwinden elektrischen Lagerung erfolgen, wie bei Gestaltsveränderungen.

Ist ein Dielektricum zwischen zwei Metallplatten in den Schliessungsis einer Säule eingeschaltet und bewegen sich in der erwähnten Weise Elektricitäten im Dielektricum mit den Molecülen oder in denselben portional der Potentialdifferenz an seinen beiden Endflächen, so sind se im Momente des Schliessens und Oeffnens des Schliessungskreises Dielektricum vorgehenden elektrischen Bewegungen ähnlich denen ler übrigen gut leitenden Schliessung, so dass sich der Strom in bei- ı Fällen gewissermaassen wie ein geschlossener verhält.

In der That hat Schiller[1]) (siehe das Schlusscapitel) diese Anaie durch besondere elektromagnetische Versuche constatirt.

Bei den bisherigen Betrachtungen ist vorläufig der Luft an den Ereinungen kein wesentlicher Antheil zugeschrieben und erfahrungsıäss festgestellt worden, dass die durch reine Fernewirkung nach dem vitationsgesetz auf einander wirkenden, influenzirten und influenziden Elektricitäten in den betreffenden Körpern verweilen, wenn sie ıt eine zu grosse Dichtigkeit erlangen. Indess ist zu dieser Vernachigung des Einflusses der Luft um so weniger Veranlassung, als auch verschiedenen Gasen verschieden starke Influenzwirkungen der gelade- Collector- und der ungeladenen Condensatorplatte eines Condensaı auf einander zu beobachten sind (s. w. u.).

Deshalb hat man ganz allgemein angenommen, dass sämmtliche lektrica, auch die Gase, durch elektrische Einwirkungen polarisirt den. Befindet sich also z. B. zwischen zwei grossen, gleich stark pov und negativ elektrisirten Condensatorplatten A und B eine Platte, 3. von Ebonit C, deren Seitenflächen A_- und B_+ seien, so wirkt die trische Scheidungskraft auf alle Stellen zwischen A und B gleich k (vergleiche Thl. I, §. 120). Dann werden sowohl die Molecüle der t, wie die des Ebonits auf der A zugekehrten Seite negativ, auf der ugekehrten Seite positiv polar, und zwar je unter sich gleich stark, ın wir vorläufig die Wechselwirkung der Elektricitäten der einzelnen

[1]) Schiller, Pogg. Ann. 159, p. 456, 537, 1876*.

benachbarten Molecüle auf einander vernachlässigen, aber die Molecüle des Ebonits stärker als die der Luft. An der A zugekehrten Fläche von C ist also ein Ueberschuss von negativer, an der B zugekehrten ein Ueberschuss von positiver freier Elektricität, entsprechend der Differenz der Elektricitäten, welche in den Ebonit- und den Luftmolecülen an den betreffenden Stellen vertheilt worden sind.

Bei den vorher entwickelten Vorstellungen ist die Polarisirung der 15
einzelnen Molecüle der Dielektrica und Leiter auf die Wirkung des elektrisirten Körpers in die Ferne zurückgeführt worden, durch welche entsprechend dem Newton'schen Gesetze in ihnen die Elektricitäten vertheilt werden. Dabei können auch die letzteren wiederum nach dem gleichen Gesetz vertheilend wirken.

Neben der den Thatsachen unmittelbar entnommenen Hypothese der Polarisirung aller Molecüle ist indess noch eine zweite, zunächst durchaus nicht direct, wie man wohl zuweilen annimmt, aus der letzteren folgende, aber doch mit ihr in indirectem Zusammenhange abgeleitete Hypothese über die Fernewirkung der Elektricitäten von Faraday[1]) aufgestellt worden. Er nimmt an, dass überhaupt keine *actio in distans* der Elektricität in weitere Entfernungen existire, sondern nur von Molecül zu Molecül. Durch den elektrisirten Körper werden die ihm anliegenden Molecüle polarisirt, durch diese die folgenden u. s. f. Da wo verschieden polarisirbare Stoffe an einander grenzen, treten dann freie Elektricitäten auf. Zu dieser Ansicht wurde Faraday namentlich durch die Aenderung der Einwirkung eines elektrisirten Körpers, einer Kugel, auf einen anderen, z. B. ein Elektroskop, bei Zwischenschaltung einer abgeleiteten Metallplatte veranlasst. Da das Elektroskop doch noch divergirte, wenn die Platte klein war, so sollte hier die Influenz nicht durch die Platte hindurch gehen, sondern sich in krummen Linien um sie herum fortpflanzen, was nicht den Fernewirkungen nach dem Newton'schen Gesetze entspräche. Wenn die Platte grösser wäre, sollte die Influenz völlig von ihr, wie von einem Schirme, abgefangen werden. — Wir haben schon oben (§. 6) aus einander gesetzt, dass diese Erscheinungen vollständig aus den älteren Vorstellungen über die Fernewirkung der Elektricität abzuleiten sind[2]). Aus den bisher direct beobachteten und auch im Fol-

---

[1]) **Faraday**, Exp. Res. **11**, §. 1165, 1837*. — [2]) Zur Stütze dieser Theorie hat **Faraday** (Exp. Res. **11**, §. 1215 u. flgde., 1837*) namentlich auch die folgenden Versuche angestellt. Er stellte einen etwa 2,2 cm dicken und 18 cm langen Schellackcylinder vertical auf, höhlte ihn auf der oberen Fläche etwas concav aus und machte ihn durch Reiben mit Flanell negativ elektrisch. Er legte auf den Cylinder eine Kugel von 2,5 cm Durchmesser oder eine Halbkugel von 3,4 cm Durchmesser von Messing und brachte vor verschiedene Stellen derselben die an einem Schellackstiel befestigte 0,7 cm grosse Standkugel einer Drehwage, leitete die Messingkörper und die Standkugel ab, entfernte die Ableitungen und prüfte die Standkugel in der Drehwage. An der Halbkugel erschien die Standkugel stets positiv, in *abnehmender Stärke* von der Contactstelle der

genden zu beschreibenden Erscheinungen der Influenz u. s. f. würde sich überhaupt für die eine oder andere Hypothese eine Entscheidung nicht fällen lassen. Es bedarf also dazu weiterer Vergleichungen der elektrischen Vorgänge mit denen auf anderen physikalischen Gebieten, welche wir indess im Zusammenhange erst im Schlusscapitel behandeln werden[1]).

Die verschiedenen Hypothesen müssen selbstverständlich zu denselben Endresultaten führen.

16 Wir wollen für die Berechnung mit Clausius[2]) annehmen, dass die dielektrischen Körper aus völlig leitenden Elementen bestehen, die in eine nichtleitende Masse eingebettet sind und mit k das Verhältniss des Raumes, den jene Elemente einnehmen, zu dem Rauminhalt des Körpers bezeichnen. Ist $k = 1$, so ist der Körper ein vollkommener Leiter.

Wir wollen k die Elektrisirungszahl nennen.

Es sei NS, Fig. 2, ein sehr kurzes in der Richtung NS polar elektrisches Molecül von der Länge $2a$, an dessen Polen die Elektricitätsmengen $\pm\mu$ angehäuft seien. Der Abstand seines Mittelpunktes O von einem mit der Elektricitätsmenge Eins geladenen Punkt C sei $OC = R$,

---

Kugel mit dem Schellackcylinder bis zu der ihr gegenüberliegenden Stelle, ebenso als dieselbe 15 cm über die Halbkugel gehoben wurde. Aehnliche Resultate wie mit der Halbkugel ergaben sich mit einer über den Schellackcylinder gebrachten 5 cm grossen kreisförmigen Metallplatte. In der Mitte derselben erhielt die Standkugel keine Ladung, wohl aber am Rande und über der Mitte.

Da die Standkugel bei diesen Versuchen positiv geladen erscheint, obgleich sie nicht durch gerade Linien mit den elektrischen Stellen des Schellackcylinders verbunden werden kann, so glaubte hier Faraday eine Influenz in krummen Linien annehmen zu sollen. Indess ergeben sich die Resultate unmittelbar aus der Betrachtung, dass sich die Influenz auf die Standkugel stets aus der Wirkung der Elektricität des Schellackcylinders direct und der der influenzirten Elektricität in den darüber befindlichen Metallkörpern zusammensetzt. Im letzten Falle ist z. B. beim Auflegen der Standkugel auf die Mitte der Metallplatte die auf dem von beiden gebildeten Leitersystem influenzirte positive Elektricität wesentlich auf die Mitte der unteren Fläche der Metallplatte concentrirt, die oben liegende Standkugel kaum geladen; liegt die Kugel am Rande der Platte, so ist dadurch die Form des Leitersystems unsymmetrisch gemacht; durch die stärkere Influenz auf den mit der Kugel verbundenen Theil ist letztere positiv. Ueber der Metallplatte ist die Kugel der doppelten Influenz der negativen Elektricität des Schellackcylinders und der namentlich an der Mitte der unteren Fläche angehäuften positiven Elektricität der Metallplatte ausgesetzt. Da erstere überwiegt, ist die Kugel positiv. Die Erscheinungen mit der Metallkugel schliessen sich diesem Verhalten vollkommen an. Durch die Art, wie die Metallkörper vorübergehend abgeleitet werden, kann sich selbstverständlich die in ihnen zurückbleibende Elektricitätsmenge ändern.

[1]) Vergleiche die Polemik von Faraday und Riess. Riess, Pogg. Ann. **92**, p. 337, 1854*, Abhandlungen **1**, p. 13, 42*. Faraday, Phil. Mag. [4] **11**, p. 1, 1856*. Riess, Abhandlungen **1**, p. 30*.

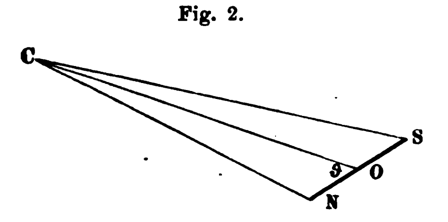
[2]) Die Anwendung dieser Formeln auf die dielektrische Polarisation ist zuerst von Clausius (Abhandlungen, 2. Auflage, **2**, p. 62 u. flgde., 1879*) gemacht. Wir lehnen uns etwas mehr an die Ableitung von Poisson für das magnetische Verhalten der Körper an, um die Formeln auch gleich für letztere verwenden zu können.

der Winkel $CON = \vartheta$. Ist NS gegen OC klein, so wirken die Elektricitäten in N und S auf den Punkt C nahezu in derselben Richtung wie OC. Ihre Potentialfunction auf C ist dann $V = \mu / NC - \mu / CS$. Drücken wir NC und SC in r, a und ϑ aus, so ist:

$$V = \mu \left(\frac{1}{(r^2 + a^2 - 2ar\cos\vartheta)^{1/2}} - \frac{1}{(r^2 + a^2 + 2ar\cos\vartheta)^{1/2}} \right).$$

Entwickelt man die Ausdrücke im Nenner nach a und lässt die Glieder fort, welche höhere Potenzen von a enthalten, so ist:

Fig. 2.



$$V = \frac{2\mu a \cos\vartheta}{r^2},$$

$2\mu a$ ist aber das Moment m des Moleculs, also

$$V = \frac{m \cos\vartheta}{r^2} \quad . \; . \; . \quad \text{I)}$$

Die Potentialfunction ist also nur von dem Moment, nicht aber von der Gestalt und Länge des Moleculs abhängig.

Beziehen wir die einzelnen Punkte des Körpers auf die drei rechtwinkligen Coordinatenaxen der x, y, z, so ist das parallelepipedische Raumelement des Körpers, welches einem Punkt $A = (x', y', z')$ entspricht, gleich $dv = dx'dy'dz'$. Es mögen von aussen auf dv elektrisirende Kräfte wirken, deren Componenten nach den drei Axen resp. α', β', γ' sind und die sich je nach der Lage des Elementes ändern können. Können wir wegen der Kleinheit desselben gegenüber der Masse des Körpers annehmen, dass die sämmtlichen Masseneinheiten des Elementes durch jene Kräfte gleich elektrisirt werden, so sind die elektrischen Momente nach den drei Axen gleich $k'\alpha'dv$, $k'\beta'dv$, $k'\gamma'dv$, wo k' der in dem Körper von Ort zu Ort variable Werth von k ist. Wirkt dieses Element auf einen äusseren Punkt C (x, y, z) von der elektrischen Masse Eins, dessen Abstand von dem Punkte A gleich

$$r = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2}$$

ist, so ist die Potentialfunction q der Wirkung des Elementes auf Punkt A gleich der Summe der durch jene drei Momente bedingten Potentialfunctionen. Bildet die Linie AC mit den Axen die Winkel l, m, n, so ist demnach

$$q = \left(\frac{\alpha' \cos l + \beta' \cos m + \gamma' \cos n}{r^2} \right) k' dv.$$

Bei Integration dieses Ausdruckes über den ganzen Raum des Körpers nach x', y', z' erhält man die Potentialfunction Q desselben auf den Punkt C. Setzt man noch $\cos l = (x - x')/r$, $\cos m = (y - y')/r$, $\cos n = (z - z')/r$, so wird:

$$Q = \int\int\int \frac{\alpha'(x-x') + \beta'(y-y') + \gamma'(z-z')}{r^3} k' dv \quad . \quad \text{II)}$$

Die Componenten der Anziehung des Körpers gegen Punkt C nach . drei Axen sind:

$$X = \frac{\partial Q}{\partial x'},\ Y = \frac{\partial Q}{\partial y'},\ Z = \frac{\partial Q}{\partial z'} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \quad \text{III)}$$

Wird für jeden der drei Summanden von Q besonders partiell inte- :t, so erhält man z. B.:

$$\int\int\int \frac{(z-z')\gamma' k' dz'}{r^3} dx' dy' = \int\int \frac{\gamma' k' dx' dy'}{r}$$
$$- \int\int\int \frac{1}{r} \frac{\partial(\gamma' k')}{\partial z'} dx' dy' dz'$$

In dem $\int\int$ sind für k', r, γ' die Werthe zu setzen, welche den lpunkten der Z-Coordinaten des Körpers an den beiden Seiten seiner ·rfläche entsprechen.

Bildet die auf dem Oberflächenelement dw' errichtete Normale mit durch dasselbe gelegten, den Hauptaxen parallelen Axen die Winkel n', n', so ist $dx' dy' = \pm dw' \cos n'$. Setzt man diesen Werth in ge Gleichung ein und entwickelt ganz analog die beiden anderen Summ- nden von Q, so erhält man

$$Q = \int (\alpha' \cos l' + \beta' \cos m' + \gamma' \cos n') \frac{k'}{r} dw'$$
$$- \int\int\int \frac{1}{r} \left(\frac{\partial(\alpha' k')}{\partial x'} + \frac{\partial(\beta' k')}{\partial y'} + \frac{\partial(\gamma' k')}{\partial z'} \right) dx' dy' dz' \quad . \quad \text{IV)}$$

Das erste Integral ist über die ganze freie Oberfläche des Körpers, zweite über seine ganze Masse ausgedehnt.

Ist aber m das Moment eines Elementes in der Richtung der x-Axe, sen Länge dx_1, so ist $m + (\partial m / \partial x_1) dx_1$ das Moment des benachbar- Elementes. Demnach ist die an der Berührungsstelle der Elemente nandene freie Elektricität gleich $\partial m / \partial x_1$, d. h. sie ist gleich den erentialquotienten des Momentes nach der betreffenden Richtung x_1.

So sind also auch $\partial(\alpha' k') / \partial x'$ u. s. f. die an den Grenzflächen der .melemente nach den drei Axenrichtungen hin angehäuften freien ktricitäten. Die Werthe $k' \alpha' \cos l'$ u. s. f. dagegen entsprechen den h der Richtung der drei Coordinatenaxen gemessenen Dichten der an Oberfläche des Körpers angehäuften Schicht von freier Elektricität. rnach lässt sich die Wirkung des Körpers nach aussen aus zwei Thei- aus der Wirkung der auf seiner Oberfläche und der in seinem Inne- verbreiteten freien Elektricitäten zusammensetzen.

Die Formeln III) und IV) können uns dazu dienen, die Componenten der Wirkung des Körpers auf einen innerhalb desselben gelegenen Punkt M zu bestimmen, der wiederum die Coordinaten x^1, y^1, z^1 habe. Diese Wirkung setzt sich zusammen: 18

1) Aus der Wirkung der Elemente des Körpers, welche so weit von M entfernt sind, dass wir in dem Nenner der Formel I) die höheren Potenzen von a vernachlässigen können.

2) Aus der Wirkung der zunächst an M gelegenen Elemente, für welche diese Annahme nicht statthaft ist, und welche zwar in sehr grosser Anzahl vorhanden sind, aber immerhin einen gegen die Dimensionen des Körpers verschwindend kleinen Raum B einnehmen.

3) Aus der Wirkung der elektrischen Fluida auf der Oberfläche des Elementes selbst, welches M enthält.

Die erste dieser Wirkungen stellt sich durch die Gleichung IV) dar, 19
bei welcher die Integration über den ganzen Raum des Körpers ausgedehnt ist, nachdem wir von den dort gefundenen Werthen die Werthe der Integrale für den kleinen, den Punkt M umschliessenden Raum B subtrahirt haben. Die letzteren Werthe der Integrale seien X_1, Y_1, Z_1. Dann sind die Componenten der betrachteten Wirkung:

$$X = \frac{\partial Q}{\partial x} - X_1, \quad Y = \frac{\partial Q}{\partial y} - Y_1, \quad Z = \frac{\partial Q}{\partial z} - Z_1 \quad . \; . \; . \quad 1)$$

Wegen der Kleinheit des Raumes B kann man annehmen, dass in demselben alle Molecüle in gleicher Weise elektrisirt und auch gleichmässig vertheilt sind. Dann kann man bei der Berechnung der Werthe X_1, Y_1, Z_1 aus den Gleichungen III) und IV) die Werthe α', β', γ', k' durch die Werthe α, β, γ, k ersetzen, welche für das den Punkt M selbst enthaltende Raumelement des Körpers gelten. So fällt in Gleichung IV) das zweite Glied fort, und man erhält bei der partiellen Differentiation derselben z. B.:

$$Z_1 = \alpha k \int \frac{z^1 - z}{r^3} \cos l'' \, dw'' + \beta k \int \frac{z^1 - z}{r^3} \cos m'' \, dw''$$
$$+ \gamma k \int \frac{z^1 - z}{r^3} \cos n'' \, dw'' \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 2)$$

wo l'', m'', n'' die für die innere Oberfläche des M umschliessenden Raumes des Körpers geltenden Werthe von l' m' n' in Gleichung IV), dw'' das Flächenelement dieser Oberfläche ist. — Ebenso entwickeln sich die anderen Componenten.

Wir haben mithin von der Wirkung der Molecüle des Körpers die Wirkung der auf der Oberfläche des inneren Raumes B verbreiteten Schicht von Elektricität zu subtrahiren, auf welche sich in der That bei gleicher Beschaffenheit aller Molecüle in B die Wirkung derselben reducirt. — Nehmen wir den Raum B kugelförmig an, macht ein zu

m Punkt M'' seiner Oberfläche gezogener Radius $MM'' = \varrho$ mit Z-Axe den Winkel u, und bildet die durch letztere Axe und MM'' gte Ebene mit einer anderen, durch die Z-Axe gelegten festen Ebene Winkel v, so ist:

$$^1 - z = \varrho \cos u, \quad y^1 - y = \varrho \sin u \sin v, \quad x^1 - x = \varrho \sin u \cos v,$$
$$dw'' = \varrho^2 \sin u \, du \, dv, \quad \cos l'' = \sin u \cos v, \quad \cos \mu'' = \sin u \sin v,$$
$$\cos n'' = \cos u,$$

beim Einsetzen dieser Werthe in 2):

$$Z_1 = \frac{4\pi k\gamma}{3} \text{ und ebenso } Y_1 = \frac{4\pi k\beta}{3}, \; X_1 = \frac{4\pi k\alpha}{3} \quad . \; . \; 3)$$

wird:

$$= \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{4\pi k\alpha}{3}, \quad Y = \frac{\partial Q}{\partial y} - \frac{4\pi k\beta}{3}, \quad Z = \frac{\partial Q}{\partial z} - \frac{4\pi k\gamma}{3} \; . \; . \; \text{V)}$$

Die zweite, durch die Molecüle im Raume B auf den Punkt M ausbte Wirkung (§. 18) verschwindet, da wir sie uns alle in gleichem tande denken können.

Legt man nämlich durch den Punkt M einen beliebigen, nach bei- Seiten ausgedehnten Kegelmantel, so schliesst dieser mit Ausschluss Elementes, welches M enthält, in dem Raum, den jene Molecüle er- en, auf beiden Seiten gleiche Quantitäten freier Elektricität ein. Wirkungen desselben heben sich daher innerhalb desselben, sowie in ganzen hier betrachteten Raume auf. Nur an der Oberfläche des pers selbst, wo die Punkte M nicht von allen Seiten von unendlich en Molecülen umgeben sind, würde dies nicht mehr gelten.

Endlich bleibt noch die dritte Wirkung der auf der Oberfläche des nthaltenden Elementes angehäuften freien Elektricität. — Soll bei ch bleibender Kraft die Vertheilung der Elektricität in jedem Ele- it des Körpers unverändert bleiben, wenn dasselbe um seinen Schwer- kt gedreht wird, so müssen die Elemente nach allen Richtungen chartig sein. Diese Bedingung würde durch die Annahme darge- lt werden, dass die Elemente selbst Kugelgestalt haben. Dann wer- die freien Elektricitäten auf der Oberfläche des Elementes in ähn- er Weise vertheilt sein, wie auf der Oberfläche des Raumes B. Es en so für diese Wirkung die Gleichungen 3), in denen wir aber $k = 1$ en müssen, da wir nur ein Element betrachten. So werden die drei nponenten der Wirkung des Elementes:

$$X_0 = \frac{4\pi\alpha}{3}, \quad Y_0 = \frac{4\pi\beta}{3}, \quad Z_0 = \frac{4\pi\gamma}{3} \; . \; . \; . \; . \; . \; \text{VI)}$$

Diese Werthe gelten nach unserer Ableitung eigentlich nur für den telpunkt des Elementes; indess sind sie auch für andere Punkte inner- b desselben gültig.

Befinden sich ausserhalb des betrachteten Körpers beliebige elek- 22
trische Körper, welche auf die in demselben enthaltenen Fluida wirken, bezeichnet V die Potentialfunction der in ihnen enthaltenen freien Fluida in Bezug auf den innerhalb des Körpers befindlichen Punkt M, dessen Coordinaten x' y' z' sind, so sind die Componenten der Wirkung dieser Körper auf M gleich den partiellen Differentialquotienten:

$$X_2 = \frac{\partial V}{\partial x}, \quad Y_2 = \frac{\partial V}{\partial y}, \quad Z_2 = \frac{\partial V}{\partial z} \quad \ldots\ldots \quad \text{VII)}$$

Soll in dem Körper ein stationärer elektrischer Zustand eingetreten sein, so muss die Summe aller auf den Punkt M im Inneren desselben ausgeübten Kräfte, wie sie sich aus den Gleichungen V), VI), VII) ergeben, gleich Null sein, d. i.:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial x} + \frac{4\pi\alpha(1-k)}{3} &= 0 \\ \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{4\pi\beta(1-k)}{3} &= 0 \quad \ldots\ldots \quad \text{VIII)} \\ \frac{\partial V}{\partial z} + \frac{\partial Q}{\partial z} + \frac{4\pi\gamma(1-k)}{3} &= 0 \end{aligned}$$

Differenzirt man die drei Gleichungen VII) resp. nach x, y und z und addirt, so ergiebt sich nach der Potentialtheorie:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0;$$

ferner ist:

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 Q}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 Q}{\partial z^2} = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{\partial k\alpha}{\partial x} + \frac{\partial k\beta}{\partial y} + \frac{\partial k\gamma}{\partial z}\right) \quad .\ . \quad \text{IX)}$$

[vergl. Gleichung IV) und V)], mithin die Summe der Differentiale:

$$2\left(\frac{\partial k\alpha}{\partial x} + \frac{\partial k\beta}{\partial y} + \frac{\partial k\gamma}{\partial z}\right) + \frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} + \frac{\partial \gamma}{\partial z} = 0 \quad .\ . \quad \text{X)}$$

Sind die Körper alle gleichartig, so sind darin die Werthe k nach 23
den verschiedenen Richtungen dieselben. In diesem Falle kann man setzen:

$$\frac{\partial V}{\partial x} = k\frac{\partial W}{\partial x}, \quad \frac{\partial V}{\partial y} = k\frac{\partial W}{\partial y}, \quad \frac{\partial V}{\partial z} = k\frac{\partial W}{\partial z};$$

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = k\frac{\partial U}{\partial x}, \quad \frac{\partial Q}{\partial y} = k\frac{\partial U}{\partial y}, \quad \frac{\partial Q}{\partial z} = k\frac{\partial U}{\partial z},$$

t dann wird in den Gleichungen VIII):

$$= - \varepsilon \frac{\partial (W + U)}{\partial x}, \ \beta = - \varepsilon \frac{\partial (W + U)}{\partial y}, \ \gamma = - \varepsilon \frac{\partial (W + U)}{\partial z},$$

$$\varepsilon = \frac{3k}{4\pi (1 - k)} \quad \ldots \ldots \ldots \quad \text{XI)}$$

Ist die Constante k durch den ganzen Körper an allen Orten unändert, so folgt aus Gleichung X):

$$\frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} + \frac{\partial \gamma}{\partial z} = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad 4)$$

ı. in dem Inneren des Körpers findet sich keine freie Elektricität.

Zugleich ergiebt sich bei Differentiation der obigen Gleichungen h $x y z$:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial y} = \frac{\partial \beta}{\partial x}, \ \frac{\partial \alpha}{\partial z} = \frac{\partial \gamma}{\partial x}, \ \frac{\partial \beta}{\partial z} = \frac{\partial \gamma}{\partial y}.$$

Es sind daher α, β, γ die partiellen Differentiale einer Function xyz) der drei Coordinaten nach den drei Axen, welche der Gleichung:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0$$

spricht. So hat man statt der drei Gleichungen VIII) die eine folgende:

$$V + Q + \frac{4\pi (1 - k)}{3} \varphi = 0 \quad \ldots \ldots \quad \text{XII)}$$

In Q [Gleichung IV)] fällt dann das zweite Glied in Folge der ichung 4) fort und Q reducirt sich auf:

$$Q = k \int \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial x'} \cos l' + \frac{\partial \varphi'}{\partial y'} \cos m' + \frac{\partial \varphi}{\partial z'} \cos n' \right) \frac{d w'}{r}$$

$$= k \int \frac{d w'}{r} \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial r} \right) \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad \text{XIII)}$$

φ' den Werth von φ bezeichnet, welchen man erhält, wenn man statt : die Werthe $x' y' z'$ setzt, und r der Normale des Elementes entspricht.

Dann ist also die Wirkung im Ganzen der Wirkung einer Schicht freiem Fluidum gleich, welche die ganze Oberfläche des Körpers bekt, und deren Dichte in der Richtung der Normale an jeder Stelle durch:

$$k \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial x'} \cos l' + \frac{\partial \varphi'}{\partial y'} \cos m' + \frac{\partial \varphi'}{\partial z'} \cos n' \right) = k \frac{d \varphi'}{d r}$$

gedrückt ist.

Hat man die Function φ aus der Gleichung IX) bestimmt, so kann ı die Wirkung des Körpers auf einen ausserhalb desselben gelegenen ıkt nach den Formeln III) berechnen.

Die Momente des Körpers nach den drei Axen sind aber:

$$M = k\int \frac{\partial \varphi'}{\partial x'}\, dx'\, dy'\, dz'; \qquad N = k\int \frac{\partial \varphi'}{\partial y'}\, dx' dy' dz';$$

$$O = k\int \frac{\partial \varphi'}{\partial z'}\, dx' dy' dz'.$$

Aus diesen Formeln folgt das elektrische Moment einer Kugel vom 25
dius r unter Einfluss der aus unendlicher Entfernung wirkenden Kraft gleich $-\, r^3 k \mu$, und wenn r und μ gleich Eins sind, gleich k. Hierrch ist eine Definition von k gegeben.

Enthalten die Körper einen hohlen Raum, so kann man sie als die fferenz zweier Körper betrachten, deren einer den ganzen äusseren um, der andere den Hohlraum erfüllt, und die Wirkungen X, Y, Z ider Körper von einander subtrahiren.

Setzt man $k = 1$, so geben diese Gleichungen die Vertheilung der ektricität auf Leitern, wie sie auch aus den Berechnungen Thl. I, §. 76 gt.

Nach Thl. I, §. 120 ist die Capacität eines aus zwei sehr grossen 26
nparallelen in der Luft befindlichen Platten bestehenden Condensators, ren Abstand e, deren Oberfläche S ist:

$$C = \frac{S}{4\pi e}.$$

Finden wir, dass beim Ersatz der Luft durch ein anderes Dielektrim zur Ladung der Vorderfläche des Condensators auf das Potentialveau Eins bei Ableitung der Hinterfläche die Elektricität

$$C_1 = \frac{DS}{4\pi e}$$

forderlich ist, so bezeichnen wir den Werth D als Dielektricitätsnstante oder specifisches Inductionsvermögen[1]) oder als pecifische inductive Capacität". Wird die dielektrische Zwischenicht des Condensators geändert, so sind demnach die Dielektricitätsnstanten den Capacitäten proportional. Bei gleicher der Vorderfläche geführten Elektricitätsmenge ist die Potentialfunction, wenn das Zwienmittel die Dielektricitätsconstante D hat, nur $1/D$ von dem bei r Luft.

Es sei die Collectorplatte des Condensators, dessen Condensatorplatte 27
geleitet ist, mit dem Pole einer anderseits abgeleiteten Säule verbun-

---

[1]) Letzterer von Faraday (Exp. Res. 11, §. 1252, 1837*) angewendeter Namen besser wegen der Verwechselung mit der Induction galvanischer Ströme mit terem zu vertauschen.

und dadurch auf das Potentialniveau V geladen; dann ist im Inneren selben die Potentialfunction V constant. In allen Richtungen, also h in der auf der Trennungsfläche vom Dielektricum senkrechten Richg z muss deshalb die auf die Elektricitätseinheit im Inneren wirkende ft $R = \partial V / \partial z = 0$ sein. Geht man durch die Trennungsfläche hinch, auf der die elektrische Dichtigkeit ϱ sei, so ändert sich $\partial V / \partial z$ Null zu $4 \pi \varrho$ und behält diesen Werth im ganzen Dielektricum zwisn den Condensatorplatten bei. Das analoge Verhalten tritt bei der ch Ableitung auf das Potential Null gebrachten Condensatorplatte ein. l bei verschiedenen Dielektricis verschiedene Elektricitätsmengen resp. schiedene Dichtigkeiten ϱ_1, ϱ_2 derselben erforderlich, um die Collectorte je auf das Potential V zu laden, so sind die Werthe $\partial V / \partial z$ im lektricum auch diesen Werthen ϱ proportional.

Man kann danach die Dielektricitätsconstanten verschiedener Dieleka auch als das Verhältniss der Grössen der Differentialquotienten $/ \partial z$ darin ansehen, wobei diese Kraft z. B. für Luft gleich Eins get wird.

Wir haben die Dielektricitätsconstante D mit der von Poisson und usius benutzten Elektrisirungszahl k zu vergleichen und bedienen dazu eines einfachen Beispiels.

Es liege zwischen unendlich grossen planparallelen Metallplatten, deren stand e sei, ein ihren Zwischenraum ganz erfüllendes Dielektricum. Platten seien je auf der Oberflächeneinheit mit den Elektricitätsngen $\pm \sigma$ geladen, wodurch auf der Einheit der Oberflächen des Dictricums in Folge seiner Polarisation die Elektricitätsmengen $\pm \varrho$ anäuft seien, die sich aber nicht mit denen der Platten vereinen. Die ft, mit der die Elektricitäten im Inneren eines Elementes des Dielekums, dessen Querschnitt dw, dessen Länge $d\lambda$ ist, geschieden werden, dann $4 \pi \varepsilon (\sigma - \varrho)$ (vergl. §. 22 und Thl. I, §. 120) und das elektrie Moment des Elements $4 \pi \varepsilon (\sigma - \varrho)\, dw\, d\lambda$. Die in dem Element st geschiedenen Elektricitäten sind $\pm \varrho\, dw$, und in Folge dessen wiesein Moment $\varrho\, dw\, d\lambda$. Somit folgt:

$$4 \pi \varepsilon (\sigma - \varrho)\, dw\, d\lambda = \varrho\, dw\, d\lambda,$$

ı.

$$\varrho = \frac{4 \pi \varepsilon}{1 + 4 \pi \varepsilon}\, \sigma.$$

Da bei gleicher Ladung der Condensatorplatte bei Anwesenheit des lektricums die auf beiden Seiten aufgehäuften Elektricitätsmengen Verhältniss von $\sigma : \sigma - \varrho$ kleiner sind als ohne das Dielektricum, bef es zur Erzeugung desselben Potentialniveaus mit dem Dielektricum er $\sigma / (\sigma - \varrho) = 1 + 4 \pi \varepsilon$ mal grösseren Elektricitätsmenge. Die Diktricitätsconstante D ist demnach:

$$D = 1 + 4 \pi \varepsilon,$$

oder da $\varepsilon = 3k/4\pi(1-k)$ ist (Gleichung XI, §. 23):

$$D = \frac{1+2k}{1-k}$$ [1]

und

$$k = \frac{D-1}{D+2}.$$

Hieraus folgt ferner:

$$\varrho = \frac{3k}{1+2k}\,\sigma.$$

Ausserdem führt **Maxwell** in Folge einer ganz anderen Theorie 29
(siehe das Schlusscapitel) noch eine andere Constante, den **elektrischen Elasticitätscoefficienten** p, ein, welcher

$$p = \frac{4\pi}{D}$$

ist.

Zur Bestimmung der Dielektricitäsconstanten bedarf es der Messung 30
der Capacität eines Condensators mit verschiedenen isolirenden Zwischenplatten.

Da indess, wenn das Dielektricum an die Collectorplatte unmittelbar anliegt, sehr leicht Elektricität von letzterer auf die Oberfläche des ersteren übergeht und in die Masse des Dielektricums eindringt, so bringt man zweckmässiger zwischen die Condensatorplatten eine dünnere dielektrische Platte, welche von den ersteren durch Luftschichten getrennt ist. Ladet man die Collectorplatte durch Verbindung mit einer Elektricitätsquelle, z. B. dem Pol einer Säule, leitet die Condensatorplatte ab und bestimmt die Capacität nach den Thl. I, §. 139 erwähnten Methoden, und geschieht dasselbe nach Entfernung der dielektrischen Platte, so lässt sich aus beiden Beobachtungen die Dielektricitätsconstante des Dielektricums berechnen.

Sind A und B die Condensatorplatten, von denen A abgeleitet, oder 31
auf dem Potential Null, B auf dem Potential V_0 erhalten ist, ist CE die dielektrische Platte, und sind die Abstände zwischen A und $C = g$, C und $E = n$, E und $B = h$, steht die Richtung der Z-Axe, deren Nullpunkt in A liege, senkrecht auf den Ebenen $ACEB$, so ist, wenn b und c Constante sind, die Potentialfunction zwischen

A und C	$V_{01} = b_1 + c_1 z$
C und E	$V_{12} = b_2 + c_2 z$
E und B	$V_{23} = b_3 + c_3 z$

[1] Vergleiche eine ähnliche Berechnung von Boltzmann für die Kugel. Wien. Ber. 67, [2], p. 55, 1873*.

Für $z = 0$ muss $V_{01} = 0$, d. h. $b_1 = 0$ sein. Für $z = g + h + n$
ss $V_{23} = V_0$, also $b_3 + c_3 z = V_0$ sein. Da ferner das Potential auf
ınd E selbst keinen Sprung machen darf, so muss

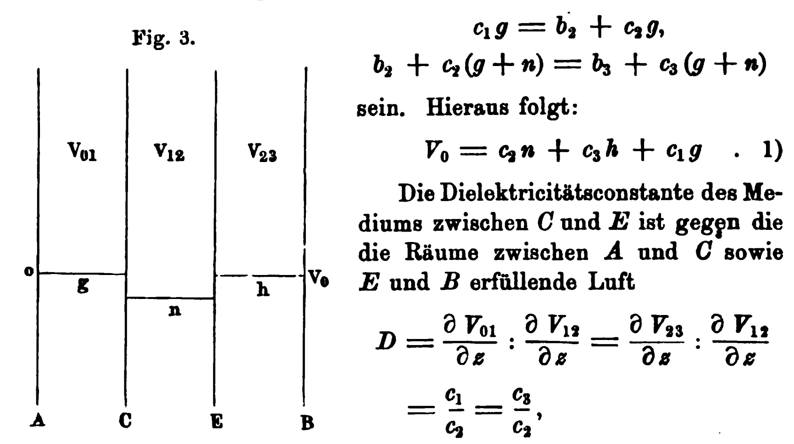


Fig. 3.

$$c_1 g = b_2 + c_2 g,$$
$$b_2 + c_2(g + n) = b_3 + c_3(g + n)$$

sein. Hieraus folgt:

$$V_0 = c_2 n + c_3 h + c_1 g \quad . \quad 1)$$

Die Dielektricitätsconstante des Mediums zwischen C und E ist gegen die die Räume zwischen A und C sowie E und B erfüllende Luft

$$D = \frac{\partial V_{01}}{\partial z} : \frac{\partial V_{12}}{\partial z} = \frac{\partial V_{23}}{\partial z} : \frac{\partial V_{12}}{\partial z}$$
$$= \frac{c_1}{c_2} = \frac{c_3}{c_2},$$

also $c_3 = c_1$, $c_2 = c_1/D$.

Ferner ist die Dichtigkeit der Elektricität auf B resp. A gleich

$$\varrho = -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial V_{01}}{\partial z} = +\frac{1}{4\pi}\frac{\partial V_{23}}{\partial z} = \pm\frac{1}{4\pi}c_1.$$

Setzt man die Werthe für c_1 und c_2 in Gleichung 1) ein, setzt den
stand der Platten A und B gleich m, also $g + h = m - n$, und end-
ı $V_0 = 1$, so ergiebt sich die auf der Oberfläche Q der Platte B an-
ıäufte (positive) und auf derselben Oberfläche der Platte A ange-
ıfte (negative) Elektricität, resp. die Capacität des Condensators:

$$C = \varrho Q = \frac{Q}{4\pi\left(m - n + \frac{n}{D}\right)} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 2)$$

Die Elektricitätsmengen auf der gleichen Oberfläche Q der Grenz-
:hen C und E des Dielektricums und der Luft sind, wenn ϱ_1 und ϱ_2
Dichtigkeiten daselbst angeben:

$$_1 Q = -\varrho_2 Q = \frac{Q}{4\pi}\left(\frac{\partial V_{12}}{\partial z} - \frac{\partial V_{01}}{\partial z}\right) = -\frac{Q}{4\pi}\left(\frac{\partial V_{23}}{\partial z} - \frac{\partial V_{12}}{\partial z}\right)$$
$$= Q\,\frac{c_2 - c_1}{4\pi} = -Q\,\frac{c_3 - c_2}{4\pi},$$

ɜr

$$Q = -\varrho_2 Q = \pm\frac{c_1 Q}{4\pi}\,\frac{1 - D}{D} = \pm\frac{1}{4\pi}\cdot\frac{1 - D}{D}\cdot\frac{Q}{\left(m - n + \frac{n}{D}\right)}.$$

Aus der Formel 2) folgt direct, dass die Capacität des Condensators unabhängig davon ist, ob das Dielektricum der einen oder anderen Condensatorplatte näher liegt, oder auch (abgesehen von störenden Uebergängen der Elektricität) die eine oder andere berührt. 33

Setzt man $4\pi/Q = G$, $C = 1/\lambda$, so wird:

$$\lambda = G\left(m - n + \frac{n}{D}\right).$$

Wird derselbe Versuch nach Entfernung der dielektrischen Platte angestellt und erhält man die Capacität $C_1 = 1/\lambda_1$, so ist, da jetzt $D = 1$ ist,

$$\lambda_1 = G m,$$

woraus D zu berechnen ist.

Liegt das Dielektricum unmittelbar an beide Belegungen an, ist also $m = n$, so folgt:

$$\lambda_0 = G \cdot \frac{m}{D}, \qquad C_0 = \frac{Q D}{4 \pi m}$$

wie oben [1]).

Nehmen wir den Condensator kugelförmig und sind die Radien der vier Grenzflächen gleich a_0, a_1, a_2, a_3, so ist das Potential auf die Punkte zwischen den Kugelschalen $V = b + c/r$, wenn r der Abstand vom Mittelpunkte ist. Werden wie vorher für b und c zwischen den einzelnen Kugelschalen die entsprechenden Werthe gesetzt, so erhält man: 34

$$\lambda = \frac{4\pi a_0^2}{Q}\left(\frac{1}{a_0} - \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_1 D} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_2 D} - \frac{1}{a_3}\right).$$

Setzt man $a_0 = a_1 - a_0 = g$, $a_2 - a_1 = n$, $a_3 - a_2 = h$, so erhält man die oben erwähnten Resultate für einen ebenen Condensator.

Ist $a_0 = a_1$, $a_2 = a_3$, d. h. erfüllt das Dielektricum völlig den Raum zwischen der innersten und äussersten leitenden Kugelschale, so wird:

$$\lambda = \frac{4\pi a_0^2}{Q D}\left(\frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2}\right),$$

woraus wiederum die Constante D zu berechnen ist [2]).

Wir führen jetzt die wesentlichsten Bestimmungen des Dielektricitätsconstanten für eine Reihe von Körpern an. Eine Anzahl derselben, bei denen die geladenen Metallflächen direct mit den Dielektricis in Berührung kamen, konnte nur ungenaue Resultate geben, da dabei die Elektricitäten mehr oder weniger auf die Oberfläche der Dielektrica selbst übergingen und in dieselben eindrangen. Auch konnten, wenn die Influenz länger als äusserst kurze Zeit andauerte, dauernde mit der Zeit 35

[1]) Boltzmann, Wien. Ber. 67 [2], p. 1, 1873*. — [2]) Vergl. auch W. Thomson, Lond. and Dubl. Math. J. 1845 Nov.*; Phil. Mag. [4] 8, p. 42, 1854*; Reprint. of Papers p. 15*.

zu einem Maximum anwachsende Ladungen der Oberflächen des Dielektricums durch Leitung in seinem Inneren eintreten, wodurch die Resultate verändert wurden.

Wegen der relativ geringen Zahl von Untersuchungen auf diesem noch wenig durchforschten Gebiet und behufs Mittheilung der Versuchsmethoden erwähnen wir indess auch diese Beobachtungen kurz.

Nach einer im Schlusscapitel ausführlicher zu besprechenden Theorie von Maxwell sollten sich die Brechungsindices der Dielektrica für unendlich lange Wellen wie die Quadratwurzeln aus ihren Dielektricitätsconstanten verhalten. Zur Beurtheilung der Richtigkeit dieser Beziehung sind die Brechungsindices den Dielektricitätsconstanten beigefügt, falls sie bestimmt worden sind. (Eine ähnliche bereits im Jahre 1849 vom Verfasser ausgesprochene Beziehung zwischen der Fortpflanzung der Elektricität und Lichtgeschwindigkeit in Krystallen siehe weiter unten.)

Bereits Cavendish[1]) hat die Vergrösserung der Capacität eines Condensators durch die zwischen den Belegungen befindlichen Nichtleiter beobachtet. Bei Vergleichung der Capacität einer 4 Zoll im Quadrat haltenden, einerseits abgeleiteten, mit Stanniolbelegungen von 1,8 Zoll Durchmesser versehenen Glasplatte mit der einer Kugel nach der Thl. I §. 132 erwähnten Methode fand er die erstere bei Flintglas 7,65 bis 7,93, bei Spiegelglas 8,3, bei Crownglas 8,49, im Mittel also 8,22 mal grösser, als aus der Entfernung der Belegungen direct folgen würde. Bei Platten aus Schellack, Wachs und einem Gemenge von Wachs und Harz waren die Ladungen 4,47, 4,04 und etwa 3,38 mal grösser, als berechnet.

Er vermuthete hiernach, dass die Glasplatten aus einer Reihe leitender und nichtleitender Schichten beständen, von denen die letzteren $1/_8$ der Dicke der Platten annähmen.

Faraday[2]) stellt zwei ganz gleiche Leydener Flaschen, Figur 4, aus metallenen Hohlkugeln A von 3,57 Zoll Durchmesser her, welche nach Art der Magdeburger Halbkugeln aus zwei auf einander geschliffenen Hälften bestehen, und deren eine mittelst eines Hahnes mit der Luftpumpe communicirt. In eine auf die obere Halbkugel aufgesetzte Fassung wird mittelst Schellack ein mit einer oberen Kugel K versehener Draht isolirt eingekittet, der unten concentrisch zu der äusseren Kugel eine hohle Messingkugel B von 2,33 Zoll Durchmesser trägt. Der Zwischenraum zwischen den Belegungen der einen Flasche wird mit Luft, der der anderen mit anderen Stoffen erfüllt, dann wird die erste Flasche geladen und der Knopf vorübergehend mit dem der anderen Flasche verbunden. Die Dichtigkeit (die Potentialfunction) wird an dem Knopf der ersten

[1]) Cavendish, Elect. Researches p. 144 u. f., auch p. 432*. — [2]) Faraday, Exp. Res. 11, §. 1189 bis 1294, 1838*.

che vor (V) und nach dieser Verbindung (v_1) und ebenfalls an dem pf der zweiten Flasche (v_2), endlich an beiden Flaschen nach der Entladung (u_1 und u_2) bestimmt, indem die Standkugel einer Drehwage mit dem Knopfe berührt und ihre Ladung gemessen wird. Eigentlich müsste $v_1 = v_2$ sein; man setzt also am besten für beide den Mittelwerth $v = \frac{1}{2}(v_1 + v_2)$.

Fig. 4.



Ist die Elektricitätsmenge in der ersten Flasche vor der Berührung gleich Q, nach derselben $Q - q$, so verhält sich $V : v_1 = Q : Q - q$. Ist ferner die Capacität der beiden Flaschen c_1 und c_2, so verhält sich auch $c_1 : c_2 = Q - q : q$, woraus folgt:

$$c_1 : c_2 = v : V - v.$$

Bei Füllung der einen Flasche mit verschiedenen Gasen O, N, H, AsH_3, H_2S, N_2O, CO, HCl, $SiFl_4$, CO_2, C_2H_4, NO, SO_2, NH_3 war $v = \frac{1}{2} V$, also die Capacität beider Flaschen und die Dielektricitconstante der Gase gleich, ein später nicht ganz bestätigtes Resultat. rden aber in die zweite Flasche halbkugelförmige, den Zwischenraum schen den Metallbelegen mehr oder weniger ausfüllende Schalen aus lektricis gebracht, so war v kleiner. So war bei Schellack $V = 297$, $= 121$, $v_2 = 113$, $u_1 = 7$. Die Ladung u_1 entspricht der Ladung Stützen, so dass nach der Correction $V = 290$, $v_1 = 114$ zu nehn ist. Man erhält also:

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{176}{114} = 1{,}5.$$

Da aber der Schellack die Hohlräume der Flasche II nur halb aus-t, so ist, wenn man die Dielektricitätsconstante des Schellacks D setzt: $\times \frac{1}{2} + 1 \times \frac{1}{2} = 1{,}5$, d. h. $D = 2$. In ähnlicher Weise kann man den Versuchen von Faraday berechnen für

Luft	Wallrath	Schellack	Glas	Schwefel
$D = 1$	1,3 — 1,6	2	2,2	2,24 [1])

Die Resutate können indess aus den §. 35 angeführten Gründen auf e Genauigkeit Anspruch machen.

---

[1]) Vergl. Rossetti, Nuovo Cimento [2] 10, p. 171, 1873*.

38 Belli[1]) lud einen aus einer grossen abgeleiteten und einer klein isolirten Metallplatte und verschiedenen dielektrischen Platten besteh den Condensator auf ein durch ein Elektrometer gemessenes Potenti niveau und bestimmte die Zahl der Berührungen der geladenen Pla mit einem nach jeder Berührung abgeleiteten isolirten Conductor, die Ladung auf die Hälfte gesunken war. Diese Zahl bestimmt die (pacität. Nahm er nach früheren Versuchen an, dass bei den verschied grossen Conductoren die Capacität bei gleichem Dielektricum der Ob fläche direct, der Dicke des Dielektricums umgekehrt proportional i so erhielt er die Capacität für

Luft	Schwefel	Schellack	Siegellack	Glas
1	3,21	3,33	4,31	7,83

In verdünnter Luft änderte sich die Capacität nicht, ebenso wenig l verschieden starken Ladungen.

Flüssigkeiten gaben kein Resultat.

39 Harris[2]) bedeckte eine dielektrische Scheibe von 1 engl. Fu Durchmesser und 0,4 Zoll Dicke beiderseits mit Metallplatten, lud d obere derselben durch die Berührung mit Platten von bestimmter Grös auf welche eine gewisse Anzahl Funken von der inneren Belegung ein grossen Leydener Flasche übergegangen war. Die Ladung der ein oder anderen Belegung des Condensators wurde durch ein Drehwag elektrometer gemessen.

Die direct geladene obere Platte gab, 1) während die untere isoli blieb, stets den gleichen Ausschlag, unabhängig von der Natur des D elektricums. Wurde 2) die untere Platte isolirt mit dem Elektromet verbunden, so war dies ebenfalls der Fall; wurde aber 3) die unte Platte abgeleitet, die obere erst mit einer bestimmten Elektricitätsmeng (5) geladen, dann mit dem Elektrometer verbunden, so erhielt man a demselben die Ausschläge A, welche dem Quadrat der Elektricität mengen q darin proportional sind, wobei zu beachten, dass die Elek tricitätsmenge 1 bei den Versuchen 1) den Ausschlag 4 ergab. Der Wert $5-q$ giebt das Residuum, welches in der oberen Belegung gebunde ist, d. h. die inducirte Capacität C. So war

	Schellack	Schwefel	Flintglas	Wachs	Pech	Harz	Luft
$A =$	2	2,25	2,5	3,25	4	5	3,2
$C =$	1,95	1,93	1,9	1,86	1,8	1,77	1

Auch bei diesen wohl nicht sehr exacten Versuchen treten die e wähnten Fehlerquellen auf.

---

[1]) Belli, Corso element. di fisica sperimentale **3**, p. 239 und flgd. 185 ähnlich Avogadro. — [2]) Harris, Phil. Trans. **132**, pt. **1**, p. 165, 1842*.

Matteucci[1]) liess Cylinder aus verschiedenen Isolatoren oder aus 40
itern und Isolatoren an Coconfäden vor einer elektrischen isolirten etallkugel schwingen. Die Schwingungsdauer giebt mit Berücksichtiung des Trägheitsmoments das Drehungsmoment. Ist dasselbe für earin = 100000, so ist es für:

hwefel	Glas	Schellack	Harz	Harz und Silber	Harz und Kupfer
34014	37137	25341	10730	32258	31630

Diese Werthe entsprechen bis zu einem gewissen Grade der dielekischen Polarisation, sind aber wohl für Berechnungen zu ungenau[2]).

Auch liess Matteucci vor 18 cm grossen isolirten Kugeln von Blei, chwefel und Harz in 100 mm Abstand ein kleines elektrisches Pendel chwingen. Aus den Quadratwurzeln der Schwingungszahlen ergab sich das Verhältniss der Anziehungen wie 1 : 0,52 : 0,48. Eine hohle leere oder mit verschiedenen leitenden und nichtleitenden Flüssigkeiten gefüllte Glaskugel sollte sich gleich verhalten.

Als W. Siemens[3]) bei den Thl. I, §. 134 mitgetheilten Versuchen 41
zwei gleich grosse einander parallele Messingplatten im Abstand von 1 mm verwendete, deren Zwischenraum mit Luft, anderen Gasen, geschmolzenem Stearin oder Schwefel gefüllt war, und den so gebildeten Condensator durch eine Wippe abwechselnd mit der Säule und dem Galvanometer verband, erhielt er bei gleichem Gang der Wippe verschiedene, den Capacitäten proportionale Ablenkungen. Da hier die Dielektrica die Platten berühren, sind — abgesehen von den Einflüssen des Eindringens der Ladung u. s. f. — die Capacitäten den Dielektricitätsconstanten proportional. So war für:

Luft und andere Gase	Stearin	Schwefel
1	0,78	2,9

Nach dem Erstarren wurden diese Zahlen kleiner.

Wurde ein aus zwei ineinander gesetzten Gläsern bestehender Condensator angewandt, dessen äusserste und innerste Fläche belegt war, so wuchs die Ladung beim Zwischenschieben eines Kautschuk- oder Guttaperchacylinders zwischen die Gläser, wiederum ein Beweis, dass das verschiedene Verhalten der Dielektrica nicht allein einem Eindringen der Ladung zuzuschreiben ist.

Rossetti[4]) verbindet die einander gegenüberstehenden Entladungs- 42
kugeln einer Holtz'schen Elektrisirmaschine mit den beiden Belegungen von Condensatoren und bestimmt die Zahl z der Umdrehungen der Scheibe der Maschine, welche erforderlich sind, um je 100 Entladungen

---

[1]) Matteucci, Compt. rend. 48, p. 780, 1859*; Ann. de Chim. et de Phys. [3] , p. 423, 1859*. — [2]) Matteucci, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 27, p. 133, 49*. — [3]) Werner Siemens, Pogg. Ann. 102, p. 91, 1857*. — [4]) Rossetti, Cimento [2] 10, p. 171, 1873*.

Belli[1]) lud einen aus einer grossen abgeleiteten und einer kleinen ›lirten Metallplatte und verschiedenen dielektrischen Platten bestehen-n Condensator auf ein durch ein Elektrometer gemessenes Potential-veau und bestimmte die Zahl der Berührungen der geladenen Platte .t einem nach jeder Berührung abgeleiteten isolirten Conductor, bis ɜ Ladung auf die Hälfte gesunken war. Diese Zahl bestimmt die Ca-cität. Nahm er nach früheren Versuchen an, dass bei den verschieden ossen Conductoren die Capacität bei gleichem Dielektricum der Ober-che direct, der Dicke des Dielektricums umgekehrt proportional ist, erhielt er die Capacität für

Luft	Schwefel	Schellack	Siegellack	Glas
1	3,21	3,33	4,31	7,83

In verdünnter Luft änderte sich die Capacität nicht, ebenso wenig bei rschieden starken Ladungen.

Flüssigkeiten gaben kein Resultat.

Harris[2]) bedeckte eine dielektrische Scheibe von 1 engl. Fuss ırchmesser und 0,4 Zoll Dicke beiderseits mit Metallplatten, lud die ere derselben durch die Berührung mit Platten von bestimmter Grösse, f welche eine gewisse Anzahl Funken von der inneren Belegung einer ossen Leydener Flasche übergegangen war. Die Ladung der einen er anderen Belegung des Condensators wurde durch ein Drehwage-ktrometer gemessen.

Die direct geladene obere Platte gab, 1) während die untere isolirt eb, stets den gleichen Ausschlag, unabhängig von der Natur des Di-ktricums. Wurde 2) die untere Platte isolirt mit dem Elektrometer rbunden, so war dies ebenfalls der Fall; wurde aber 3) die untere atte abgeleitet, die obere erst mit einer bestimmten Elektricitätsmenge) geladen, dann mit dem Elektrometer verbunden, so erhielt man an mselben die Ausschläge A, welche dem Quadrat der Elektricitäts-ngen q darin proportional sind, wobei zu beachten, dass die Elek-citätsmenge 1 bei den Versuchen 1) den Ausschlag 4 ergab. Der Werth $-q$ giebt das Residuum, welches in der oberen Belegung gebunden , d. h. die inducirte Capacität C. So war

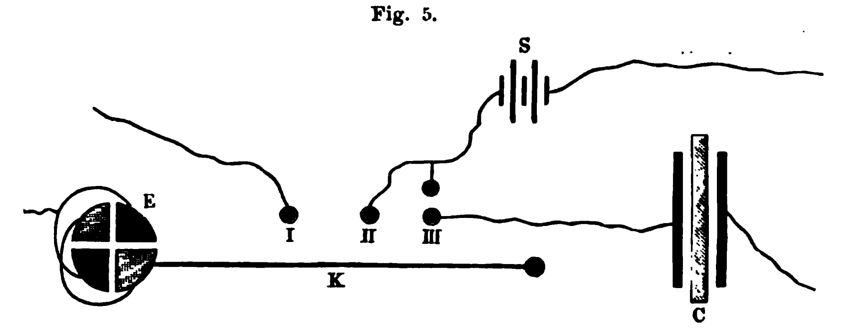
	Schellack	Schwefel	Flintglas	Wachs	Pech	Harz	Luft
=	2	2,25	2,5	3,25	4	5	3,2
=	1,95	1,93	1,9	1,86	1,8	1,77	1

Auch bei diesen wohl nicht sehr exacten Versuchen treten die er-ıhnten Fehlerquellen auf.

[1]) Belli, Corso element. di fisica sperimentale **3**, p. 239 und flgd. 1858*; ˮlich Avogadro. — [2]) Harris, Phil. Trans. **132**, pt. 1, p. 165, 1842*.

m erhöhen, verbunden waren, noch mit einem isolirten Kupferdraht K rerbunden. Andere Drähte hingen isolirt an lackirten Coconfäden und konnten durch Senkung derselben mit dem ersten Drahte K verbunden werden. Der eine dieser Drähte I stand mit der Erde in Verbindung und diente zur Entladung der etwa geladenen Quadrantenpaare; der

Fig. 5.



weite II führte zum Pol einer andererseits abgeleiteten Daniell'schen Säule S, der dritte III zur einen Platte des Condensators. Bei der Hebung verband er dieselbe mit dem Pol der Säule, bei der Senkung mit dem Elektrometer.

Durch Verbindung des isolirten Quadrantenpaares mit je 1 bis 6 Daniell'schen Elementen einzeln oder vereint konnten die Ausschläge der Nadel des Elektrometers auf eine Einheit reducirt werden. Wird zuerst das isolirte Quadrantenpaar des Elektrometers nebst dem kleinen Condensator mit dem nicht abgeleiteten Pole der Säule verbunden, ist p las Potentialniveau desselben, b der (corrigirte) Ausschlag der Nadel, Ai ine der Elektrisirung derselben proportionale Grösse, so ist:

$$b = Aip.$$

Wird dann die eine Platte M des Condensators zur Erde abgelei-et, die andere N mit der Säule verbunden, ist die Capacität des Conensators C, so ladet er sich mit der Elektricitätsmenge Cp. Darauf ird Platte N von der Säule losgelöst und mit den vorher entladenen uadranten des Elektrometers verbunden, wobei die Nadel den corrigir-n Ausschlag c zeigt. Ist die Capacität des Quadrantenpaares nebst dem mit verbundenen kleinen Condensator dabei gleich E, so ist das Potenalniveau in beiden gleich:

$$\frac{Cp}{C+E} \quad \text{und} \quad c = Ai\,\frac{Cp}{C+E},$$

so

$$C = E\,\frac{c}{c-b}.$$

Da die in der Nadel angehäufte Elektricität vertheilend auf die ektricität des Quadranten zurückwirkt, so ändert sich der so beobach-

zu bewirken. Die Zahlen z sind den Capacitäten der Condensatoren p portional. Als solche dienten einseitig mit Stanniolkreisen von 16 Durchmesser belegte Glasplatten von 40 cm Länge, 32 cm Breite resp. 1,45 und 1,70 mm Dicke. Zwischen dieselben kamen 6 bis 9 dicke Platten der Dielektrica. Der Luftcondensator war ebenso gefor nur war zwischen die Glasplatten eine zu einem 16 cm grossen Kr ausgeschnittene Ebonitplatte mittest zwischengelegter Kautschukplat gekittet. Ein Hahn gestattete den inneren Raum zu evacuiren.

So ergab sich die Dielektricitätsconstante von:

Luft	Glas	Wallrath	Ebonit	Schwefel
1	3,45	2,18	2,08	1,81

Mit Verdünnung der Luft bis zu 200 mm Druck blieb die Capa tät der Condensatoren constant; dann wuchs sie sehr schnell auf das D und Mehrfache und Funkenübergänge traten ein. Das Eindringen Elektricität in das Glas resp. dauernde Ladungen durch allmähliche I tung konnten auch hier störend wirken [1]).

3 Sorgfältige Versuche hat Boltzmann [2]) angestellt.

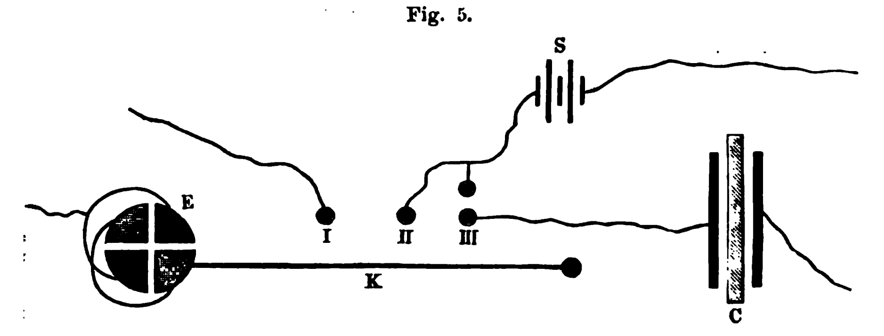
Er maass mittelst eines Thomson'schen Quadrantelektrometers Capacität eines Condensators von Kohlrausch (vgl. Thl. I, §. 169) 150 mm grossen und 3,3 mm dicken kreisförmigen Metallplatten, zwisch welche verschiedene isolirende Platten gestellt werden konnten. Um Abstand der Metallplatten zu bestimmen, war an der einen ein in $^1/_{10}$ getheiltes Glasgitter befestigt, über dem sich ein Fadenkreuz versch welches auf einer an der anderen Platte angebrachten Glasplatte a gespannt war. Die Einstellung wurde durch ein Mikroskop abgeles

Zwei gegenüberliegende Quadranten des Elektrometers E, Fig. wurden mit der Erde, die beiden anderen, welche mit der einen Pl eines andererseits abgeleiteten kleinen Condensators, um ihre Capaci

[1]) Eine ähnliche Methode ist von Neyreneuf (Compt. rend. 85, p. 5 86, p. 1542, 1877*) angewendet worden. Zwei ganz gleiche, durch glei Funkenmikrometer geschlossene Condensatoren sind mit ihrer einen Beleg mit einem der zur Funkenbahn führenden Leiter der Holtz'schen Masch mit der anderen mit der Erde verbunden. Der eine wird mit einer Glaspl von 1,32 mm Dicke, der andere mit verschiedenen anderen Platten versel Die Zahl der Entladungen in den Funkenmikrometern misst die Quantitäten übergegangenen Elektricitäten in jedem der Condensatoren. Während der zwischen zwei Funken des unveränderlichen Condensators ist für Platten gleichem Stoff (Glasplatten von 2,15, 3,02, 3,75, 5,22 mm Dicke) die Zahl Funken (1,5, 2, 3, 4) nahe proportional der Dicke. Bei anderen Subs zen, vulcanisirtem Kautschuk, Paraffin, Ebonit, wächst das Verhältniss Dicke zur Funkenzahl, die „Condensationsconstante“ mit der Dicke, wohl Folge des Elektricitätsverlustes an die Luft. Dieselbe Constante ist für Luf Spiegelglas 2,53, violettes Glas 2,4, rothes 1,8, grünes 2,08, blaues 2, wei Glas 1,9, Ebonit 0,83, vulcanisirten Kautschuk 0,95, Paraffin 0,78. Wegen Eindringens der Elektricität in die Platten bei grösseren Condensationscons ten ist aus diesen Versuchen die Dielektricitätsconstante nicht rein zu er ten. — [2]) Boltzmann, Wien. Ber. [2] 66, p. 1, 1872; [2] 67, p. 1873*.

zu erhöhen, verbunden waren, noch mit einem isolirten Kupferdraht K verbunden. Andere Drähte hingen isolirt an lackirten Coconfäden und konnten durch Senkung derselben mit dem ersten Drahte K verbunden werden. Der eine dieser Drähte I stand mit der Erde in Verbindung und diente zur Entladung der etwa geladenen Quadrantenpaare; der

Fig. 5.



zweite II führte zum Pol einer andererseits abgeleiteten Daniell'schen Säule S, der dritte III zur einen Platte des Condensators. Bei der Hebung verband er dieselbe mit dem Pol der Säule, bei der Senkung mit dem Elektrometer.

Durch Verbindung des isolirten Quadrantenpaares mit je 1 bis 6 Daniell'schen Elementen einzeln oder vereint konnten die Ausschläge der Nadel des Elektrometers auf eine Einheit reducirt werden. Wird zuerst das isolirte Quadrantenpaar des Elektrometers nebst dem kleinen Condensator mit dem nicht abgeleiteten Pole der Säule verbunden, ist p das Potentialniveau desselben, b der (corrigirte) Ausschlag der Nadel, Ai eine der Elektrisirung derselben proportionale Grösse, so ist:

$$b = Aip.$$

Wird dann die eine Platte M des Condensators zur Erde abgeleitet, die andere N mit der Säule verbunden, ist die Capacität des Condensators C, so ladet er sich mit der Elektricitätsmenge Cp. Darauf wird Platte N von der Säule losgelöst und mit den vorher entladenen Quadranten des Elektrometers verbunden, wobei die Nadel den corrigirten Ausschlag c zeigt. Ist die Capacität des Quadrantenpaares nebst dem damit verbundenen kleinen Condensator dabei gleich E, so ist das Potentialniveau in beiden gleich:

$$\frac{Cp}{C+E} \quad \text{und} \quad c = Ai\,\frac{Cp}{C+E},$$

also

$$C = E\,\frac{c}{c-b}.$$

Da die in der Nadel angehäufte Elektricität vertheilend auf die Elektricität des Quadranten zurückwirkt, so ändert sich der so beobach-

:e Werth C, resp. die Elektricitätsmenge bei je 100 Scalentheilen Aushlag von 0^0 an um etwa $^1/_5$ Proc. Man kann also, wenn E für den ısschlag 0^0 gleich E_0 ist,

$$C = E_0 \left(1 + \frac{c}{50000}\right) \frac{c}{c-b}$$

tzen.

Dieselben Versuche wurden angestellt, während die Säule, resp. der ndensator nur momentan mit dem Elektrometer verbunden waren. Im sten Falle war der dauernde Ausschlag β, im zweiten γ. Da sich wähnd der Mittheilung der Elektricität die Nadel nicht wesentlich aus ihrer ıhelage entfernt, so ist jetzt die Capacität des Elektrometers nebst kleim Condensator eine andere als früher, etwa E'_0. Man erhält also wie en in Folge der veränderten Capacität derselben bei erfolgendem Ausılage

$$C = E'_0 \left(1 - \frac{\beta}{50000}\right) \frac{\gamma}{\gamma - \beta}.$$

Der Ausschlag β ist aber:

$$\beta = \frac{E'_0}{E}\, b = \frac{E'_0}{E_0}\, b \left(1 - \frac{\beta}{50000}\right),$$

raus folgt:

$$C = E_0 \frac{\beta}{b} \frac{\gamma}{\beta - \gamma}.$$

Bei jeder Beobachtungsreihe wurden die Capacitäten verschieder Condensatoren MN unter einander verglichen und die Ladung der .del, mithin E, blieb constant, so dass die Werthe C direct den Weren $\beta\gamma / b(\beta - \gamma)$ proportional waren.

Von den erhaltenen Werthen wurden stets diejenigen abgezogen, lche sich bei vollkommener Trennung oder unendlicher Entfernung r Condensatorplatten ergaben. Dieselben entsprechen der frei über die leitungen ausgebreiteten Elektricität.

Wurde zwischen die Condensatorplatten eine Hartgummiplatte ein.l in der Mitte, dann an die eine oder andere Condensatorplatte geıcht, so änderte sich der Ausschlag des Elektrometers nicht merklich, e der Theorie entspricht.

Da sich die Abstände der Platten selbst nicht genau messen liessen, wurde ihr Abstand zunächst ohne Zwischenschaltung einer dielektrien Platte um verschiedene am Mikrometer abgelesene Distanzen = 2 bis 24 geändert. Dabei wurde auch die Zahl der Daniell'schen emente von 6 bis 17 variirt. Dennoch schwankten die aus den Beobıtungen abgeleiteten Werthe von λ nur von 2,90 bis 2,96.

Dasselbe geschah, wenn hierbei zwischen die Condensatorplatten ırtgummi- oder Paraffinplatte gestellt wurde.

Ergeben sich für die Distanzen $\alpha + \alpha_1$ und $\alpha + \alpha_2$ ohne und mit ielektricum die Werthe λ_1 und λ_2, resp. λ_3 und λ_4, so ist (§. 33)

$$G = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\alpha_2 - \alpha_1}$$

nd

$$D = \frac{n}{\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{G} - \alpha_2 + \alpha_1 + n}.$$

Im Ganzen wurden drei Hartgummi- (einzeln, auch zusammen), zwei 'araffin-, drei Schwefel- und zwei Colophoniumplatten untersucht. Die 'latten aus Paraffin, Colophonium, Schwefel wurden zwischen Glasplat-en gegossen, welche resp. mit Oel oder (beim Colophonium) mit Glyce-in bestrichen waren. Ihre Dicke wurde durch das Mikrometer des Con-lensators selbst gemessen.

Ausser den erwähnten Versuchen wurden andere angestellt, bei denen lie dielektrischen Platten von Paraffin und Hartgummi auf eine Queck-ilberfläche aufgelegt und mit Hülfe eines um sie herumgelegten Randes on Papier mit Quecksilber bedeckt waren. Durch den Papierrand waren ie genau auf die Grösse der früheren Condensatorplatten gebracht; ihre Dielektricitätsconstante wurde mit der des Kohlrausch'schen Conden-ators in Luft verglichen. — Endlich wurden die Versuche mit momen-aner Ladung angestellt. Die beobachteten Capacitäten C_1 im letzteren 'alle stimmten mit denen C im ersteren gut überein. Es war z. B.:

	Luft[1] I	Luft II	Luft III	Hartgummi	Schwefel	Colophonium
$10^4\,C$	5307	3972	2578	5330	4548	3409
$10^4\,C_1$	5260	3942	2565	5276	4524	3402

Die Dielektricitätsconstanten selbst ergeben sich nach den Versuchen it dem Kohlrausch'schen (K) und dem Quecksilbercondensator (Q) ei verschiedenen Platten wie folgt:

	I		II		III		Mittel
	K	Q	K	Q	K	Q	
artgummi	3,17	3,07	3,11	3,10	3,20	3,24	3,15
araffin	2,28	2,30	2,34	2,33	2,31	—	2,32
:hwefel	3,85	—	3,83	—	—	—	3,84
olophonium	2,57	—	2,53	—	—	—	2,55

[1]) Verschiedene Abstände.

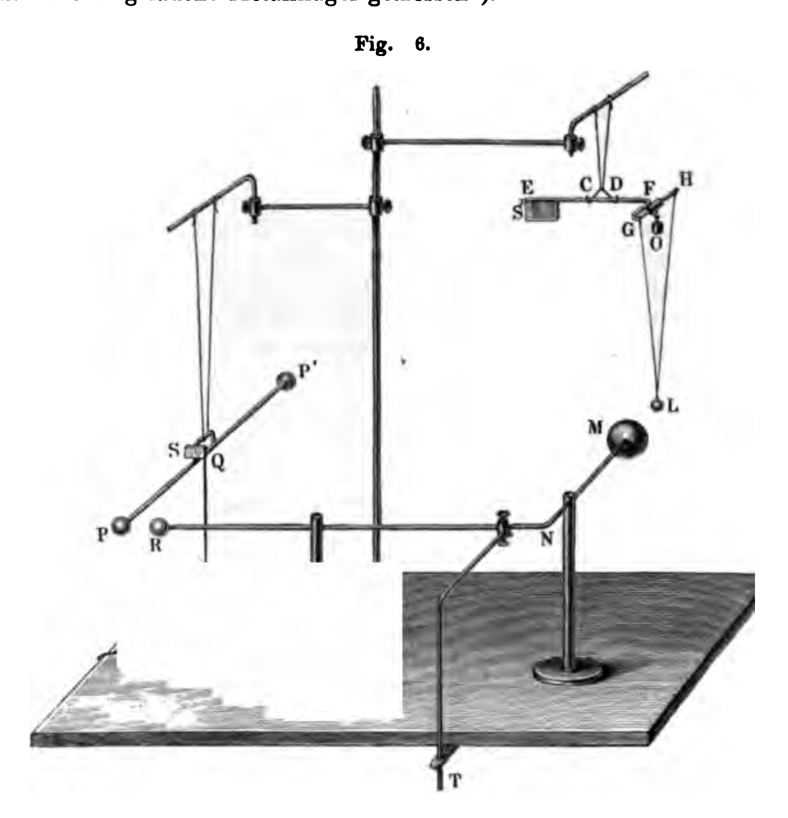
Bei Zusammenstellung der Quadratwurzeln der Dielektricitäts-
stanten und der Brechungsindices n der Dielektrica ist

	Schwefel	Colophonium	Paraffin
$\sqrt{D}$	1,960	1,597	1,523
n	2,040	1,543	1,536 — 1,516

Diese Werthe stimmen also gut mit einander überein.

Bei anderen Versuchen wurde die Anziehung dielektrischer Ku
durch eine geladene Metallkugel gemessen [1]).

Fig. 6.



Eine Kugel L, Fig. 6, von der dielektrischen Substanz von etwa 7
Durchmesser hing an einem gebogenen Schellackfaden an einem
100 mm langen Querarm GH, welcher an dem einen Ende des Arms
einer Drehwage angebracht war. Der letztere hing an einem U-förm
Coconfaden und trug an seinem anderen Ende einen Spiegel S zur

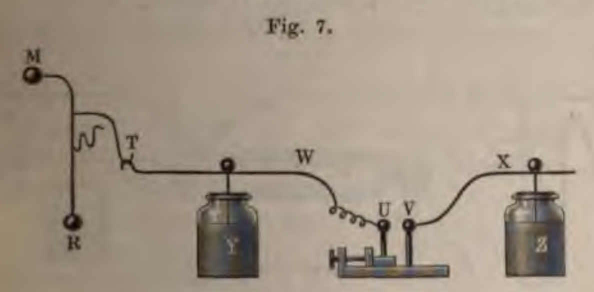
[1]) Boltzmann, Wiener Ber. [2] 67, p. 17, 1873, [2] 68, p. 81, 1873
70, p. 307, 342, 1874*; Pogg. Ann. 151, p. 482, 531, 1874*.

seiner Stellung mittelst Scala und Fernrohr. Bei *O* konnte an uerarm ein Gegengewicht angehängt werden, um die an beiden von *EF* wirkenden Lasten zu äquilibriren. Der Arm der Dreh- war in ein mit Goldpapier beklebtes und mit Klappen versehenes ehäuse eingehängt, aus welchem nur die Cocon- und Schellack- herausragten, um den Einfluss jeder äusseren elektrischen Influenz er Luftströmungen zu beseitigen. Vor der Kugel *L* war an einem chellackfüssen ruhenden Draht *N* eine Metallkugel *M* be- , so dass die Verbindungslinie der Mittelpunkte von *M* und *L* in ene *GLH* fiel. Der Draht *N* war andererseits mit einer zweiten *R* verbunden. Vor derselben hing, senkrecht zu der Richtung des s *NN*, an zwei Coconfäden, deren Aufhängepunkte verschoben n konnten, ein Kupferdraht mit zwei hohlen Kupferkugeln *P* und n denen *P* in der Ruhelage des Drahtes gerade vor *R* schwebte. Kupferdraht trug in der Mitte einen Spiegel *S* und ebendaselbst alb einen Platindraht *Q* mit einem in verdünnte Schwefelsäure nden Platinblech. Die Säure war durch einen Draht zur Erde ab- t. Wurde Draht *N* mit den Kugeln *M* und *R* geladen, so wurde r Erde abgeleitete Kugel *P* durch Influenz elektrisirt. Aus ihrer ung kann man die dem System *MNR* mitgetheilte Elektricitäts- berechnen. Zugleich wird auch *L* von *M* durch Influenz elek- und ebenfalls angezogen und diese Anziehung konnte wiederum die Ablenkung des Arms *EF* bestimmt werden.

as System *RNM* wurde entweder dauernd, oder nur sehr kurze it der Elektricitätsquelle verbunden oder auch abwechselnd in er Aufeinanderfolge entgegengesetzt geladen.

ur dauernden Ladung war Draht *MR*, Fig. 7, durch einen anderen *T W* mit der inneren Belegung einer aussen abgeleiteten Leydener

Fig. 7.

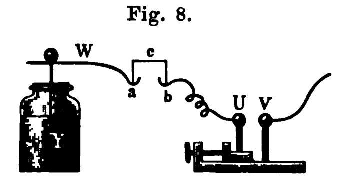


Y und der einen Kugel eines Funkenmikrometers *U V* verbunden, andere Kugel durch einen, wiederum mit der inneren Belegung aussen abgeleiteten zweiten Flasche *Z* verbundenen Draht *X* und Schlüssel mit der positiven oder negativen Elektrode der anderer- bgeleiteten Influenzmaschine communicirte. Zuerst waren *W* abgeleitet, dann wurden sie nach einander isolirt und von der

aschine dem Draht X so lange Elektricität zugeführt, dass ein Funken rischen den Kugeln des Mikrometers übersprang. Durch Aenderung :s Abstandes derselben lässt sich die dabei erfolgende Ladung von $\ulcorner NR$ reguliren.

Sollte das System MNR nur ganz kurze Zeit geladen werden, so urde Draht W an einer Stelle unterbrochen und seine Enden daselbst it Quecksilbernäpfen verbunden, welche auf Schellackfüssen standen ıd über die ein an dem Pendel eines Metronoms isolirt befestigter rahtbügel c, Fig. 8, hinüberschwang. Wurde die Kugel U kurz nach ebergang der Funken abgeleitet, so entlud sich das beim ersten

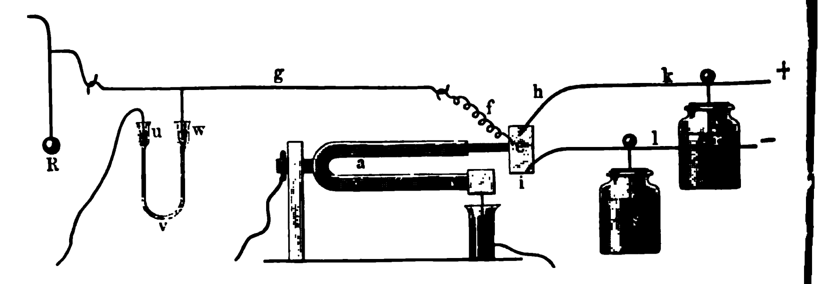
Fig. 8.



Durchgang des Bügels c durch die Quecksilbernäpfe geladene Leitersystem beim zweiten Durchgang wieder, also nach einer bestimmten kurzen Zeit. — Um die Kugel der Drehwage schnell nach einander alternirend zu laden, wurde ein an ıer elektromagnetisch oscillirenden Stimmgabel a, Fig. 9, mittelst eines asstreifens isolirt befestigtes Kupferblech e abwechselnd gegen die lernden Enden von zwei Drähten h und i gegengedrückt, welche mit n Polen der Influenzmaschine und zugleich mit den inneren Belegungen reier aussen abgeleiteten Leydener Flaschen r und s verbunden waren. ıs Kupferblech stand durch einen Draht fg mit der zu ladenden Kugel Verbindung. Eine Nebenleitung derselben zur Erde durch eine sehr ınne mit Wasser gefüllte Röhre uvw verhinderte eine übermässige ıdung, ohne eine völlige Entladung zu bewirken.



Fig. 9.



Nach der Messung der Anziehung A der dielektrischen Kugel R ırch die geladene Kugel M wurde sie durch eine mit Stanniol beklei:te gleich grosse Kugel ersetzt und wieder die Anziehung A_1 bestimmt. us den Formeln des §. 28 ergiebt sich, dass die Ladung der dielekischen Kugel im Verhältniss von $(D-1)/(D+2)$ kleiner ist als die r Stanniolkugel, so dass also aus der Formel:

[redacted]

$$\frac{A}{A_1} = \frac{D - 1}{D + 2}$$

e Dielektricitätsconstante D zu berechnen ist. Wegen geringer Ab-eichungen in der Grösse der Kugeln und der Ladung in den Aufhän-ngsfäden waren noch Correctionen anzubringen. nach welchen sich bei ürzere ($^1/_{360}$ bis $^1/_{64}$ Sec.) und längere Zeit t dauernden Ladungen die lgenden Dielektricitätsconstanten D ergaben. denen wir die früher von oltzmann mit dem Condensator erhaltenen (D_1) beifügen:

	D_1	D					
		($^1/_{360}$ — $^1/_{64}$)	0,9	1,8	22,5	45	90 Sec.
hwefel	3,84	3,90	—	3,66	—	3,70	—
tgummi . . .	3,15	3,48	—	3,82	—	3,74	—
affin	2,32	2,32	2,51	2,56	—	8,12	—
phonium . . .	2,55	2,48	3,63	4,23	5,11	5,28	5,61

Die Ladung der dielektrischen Kugeln durch Influenz nimmt also it der Zeit zu und entsprechend scheinbar die Dielektricitätsconstante, mentlich bei Paraffin und Colophonium, weniger bei den übrigen Körpern.

Sehr deutlich zeigt sich diese Zunahme der Ladung auch bei ganz nlichen unter Boltzmann's Leitung angestellten Versuchen von Ro-ich und Nowak[1]), bei denen die anziehende Kugel entweder perma-nt (p) oder in der Minute 64 mal abwechselnd entgegengesetzt ge-den wurde (a). Es ergiebt sich die Dielektricitätsconstante:

	a	p
Glas	7,5	159,0
Flussspath	6,7	7,1
Quarz	4,6	> 1000,0
Kalkspath, senkrecht zur Axe	7,7	9,9
„ parallel zur Axe .	7,5	8,5
Selen, frisch geschmolzen . .	10,2	151,0
Schwefel mit Graphit	4,0	4,4

Schwefel allein zeigt diese Zunahme nicht.

Wird eine Schwefelkugel mit Paraffin oder Colophonium überzogen r ebenso wie eine Paraffinkugel mit Schellacklösung lackirt, so sind die rthe der Dielektricitätsconstante bei dünnen Ueberzügen, z. B. in den teren Fällen, wenig von denen der unbedeckten Kugeln verschieden,

[1]) Romich und Nowak, Wien. Ber. [2] 70, p. 380, 1874*.

ur bei einer dick mit Colophonium überzogenen Schwefelkugel steigt er Werth von 2,05 — 2,07 bis 2,5, ein Beweis, dass wiederum nicht die berflächliche Leitung, sondern die dielektrische Polarisation der ganzen lasse maassgebend ist[1]).

Eine andere Reihe sorgfältiger Messungen ist von Felici ausgeihrt worden[2]).

Vor der einen Fläche eines aus einem Dielektricum geformten isort aufgestellten Würfels steht auf einem lackirten Glasstabe eine kreisörmige Metallplatte, welche durch einen feinen Silberdraht mit der tandkugel und dem Aufhängedraht des ein kleines Metallblättchen traenden metallenen Arms einer sehr empfindlichen Drehwage mit Spiegelblesung communicirt. Vor der gegenüberliegenden Fläche des Würfels teht ebenso auf einem lackirten Glasstabe eine Metallkugel. Gegen dieelbe lässt sich eine ebenfalls auf einem Glasstiel befestigte, mit demselen um ein Charnier drehbare kleinere Kugel gegenschlagen, welche mit er Standkugel und dem Aufhängedrahte einer zweiten ähnlichen, aber weniger empfindlichen Drehwage II mit gewöhnlicher Zeigerablesung ommunicirt. Abgeleitete Metallschirme können von unten zwischen den Vürfel und die Scheibe und Kugel hinaufgezogen werden, um so die Inuenz zu hindern. Zuerst wird der Schirm zwischen den Würfel und ie influenzirte Metallplatte geschoben, die kleine drehbare Kugel an ie neben dem Würfel stehende gelegt, und sie selbst sowie die mit hr verbundene Drehwage II mit einer Elektrisirmaschine verbunden. Die Stellung des Arms der Drehwage sowie die Torsion ihres Aufhängerahtes wird bestimmt. Die Versuche werden nach jeweiliger Ablenkung er Kugeln und Drehwage mit verschiedenen Ladungen wiederholt und o die Drehwage graduirt. Nun wird die Kugel neben dem Würfel geaden, die sie berührende Kugel und der Schirm entfernt, der erste Auschlag der mit der influenzirten Metallplatte verbundenen Drehwage genessen und sogleich der Schirm wieder gehoben und die Kugel zur Erde bgeleitet.

Wird ein hohler Würfel von Schwefel oder Wallrath verwendet, so st der Ausschlag der Drehwage grösser, als ohne einen solchen Würfel, ber kleiner als mit einem massiven Würfel. Werden die Würfel lackirt, o ändern sich bei gleichem Feuchtigkeitszustande der Luft die Resultate nicht. Die elektrische Wirkung durch das Dielektricum ist also vieder von der ganzen Masse desselben, nicht durch seine Oberfläche bedingt.

Wurden bei verschiedenen Ladungen der Kugel die Ladungen der 14,7 cm davon entfernten Scheibe bei Zwischenstellen verschiedener dielektrischer Würfel beobachtet, so wuchs die Ladung der Scheibe stets n

---

[1]) Boltzmann, Romich und Fajdiga, Wien. Ber. [2] 70, p. 3.. .874*. — [2]) Felici, N. Cimento [2] 5 u. 6, p. 5 u. 73, 1871*.

wenig schneller als die Ladung der Kugel. Die influenzirende Wirkung ist also im Wesentlichen der influenzirenden Elektricitätsmenge proportional. — Die Verhältnisse der influenzirenden zur influenzirten Ladung waren für

Schwefel	Wallrath	Schwefel	Metall
1,686 bis 1,754	1,467 bis 1,523	1,326 bis 1,373	1,805 bis 1,857

Aus diesen Werthen würden sich nach Rossetti (l. c., §. 42) die Dielektricitätsconstanten ableiten für

Luft	Glas	Wallrath	Schwefel
1	3,35	2,25	1,78

Wurde die Kugel vor dem dielektrischen Würfel lange Zeit geladen erhalten, dann entladen und gleichzeitig der Schirm zwischen Platte und Würfel entfernt, so bemerkte man keine Ladung der Platte, ebenso wenig als vermittelst eines Chronoskops von Hipp die Entladung der Kugel nur einen sehr kleinen Theil einer Secunde vor der Fortnahme des Schirmes erfolgte. — Bei späteren Versuchen ergab sich dasselbe. Dabei wurden durch ein fallendes Gewicht nach einander zwei Hebel bewegt, deren einer die Verbindung der influenzirten Scheibe mit der Drehwage $^1/_{600}$ Secunde nach der Ableitung der influenzirenden Kugel durch den anderen herstellt.

Die Polarisation des Dielektricums verschwand also sofort nach dem Aufhören der polarisirenden Kraft.

Gibson und Barclay[1]) wandten die folgende Compensations- 46
methode unter Benutzung von zwei Condensatoren A und B an.

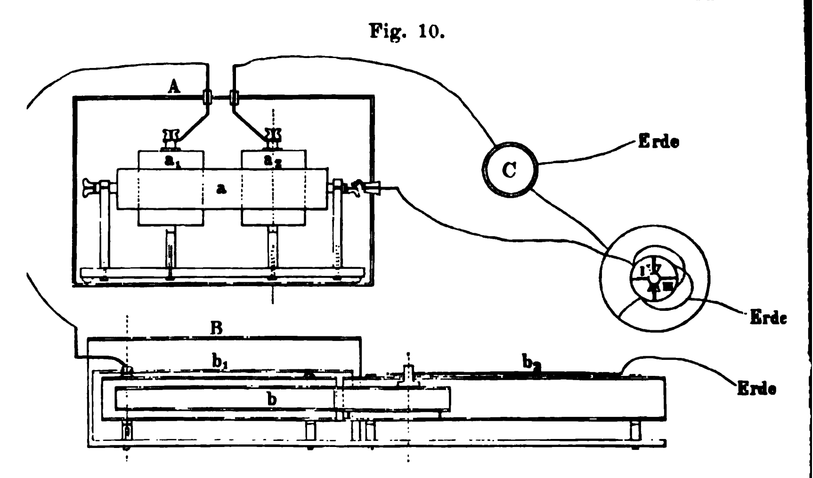
Condensator A, Fig. 10 (a. f. S.), besteht aus einem isolirt aufgestellten 22,94 cm langen und 5,1 cm dicken Messingcylinder a, welcher von zwei isolirten, ihm conaxialen Messingröhren a_1 und a_2 von 7,68 cm Länge und 3,6 cm Durchmesser umgeben ist. Der ganze Condensator steht in einem Messingkasten. — Der zweite Condensator B von veränderlicher Capacität besteht aus zwei conaxialen, 2,48 cm weiten und resp. 26,58 und 35,3 cm langen Messingröhren b_1 und b_2, in denen sich conaxial ein Messingcylinder b von 36,6 cm Länge und 1,15 cm Durchmesser verschiebt. Derselbe ruht mittelst Messingfüssen auf dem Inneren der längeren Röhre b_2. Ein durch letztere Röhre hindurchgehender Arm gestattet seine Stellung an einer Scala abzulesen. Der Cylinder a des ersten Condensators wird mit dem einen Quadrantenpaar eines Quadrantelektrometers verbunden, dessen anderes Paar zur Erde abgeleitet ist. Röhre a_2 steht mit der einen Belegung des zu untersuchenden andererseits zur Erde abgeleiteten Condensators C, Röhre a_1 mit der kürzeren Röhre b_1 des zweiten Condensators, b_2 mit der Erde in Verbindung. Wird die mit a_2 verbundene Belegung des Condensators C

---

[1]) Gibson und Barclay, Phil. Trans. [2] 161, p. 573, 1873*.

B. positiv geladen, während der Kern a vorübergehend abgeleitet wird, ladet sich letzterer negativ. Bei Entfernung der Ableitung zeigt sich ch kein Ausschlag an dem mit a verbundenen Elektrometer, da die luenzirte negative Elektricität in a durch a_2 festgehalten wird und h nur wenig über die anderen Theile der Leitung verbreitet. Wird n a_2 mit a_1 verbunden und ist der Kern von B so eingestellt, dass h die Capacität von a_2 jetzt auf ein System von doppelter Capacität rtheilt, so bleibt der Ausschlag Null, da nun auch eine doppelte In-

Fig. 10.



.enz von a_2 wie von a_1 auf den Kern ausgeübt wird. Ist die Capaci- t nicht die doppelte, so schlägt die Nadel des Elektrometers aus. Da ın die Capacität des aus b und b_1 gebildeten Condensators P von Theil- ·ich zu Theilstrich nach der Formel $c = \frac{1}{2} l / log(r/r_1)$ bestimmen kann, › r und r_1 die Radien, l die Länge bezeichnen, so ist bei der Null- ellung des Elektrometers die Capacität von C mit der von B gleich.

Bei Anwendung eines Kugelcondensators von bestimmten Dimen- ›nen an Stelle von C kann man diese Graduirung prüfen.

Wurde ein cylindrischer, aus drei conaxialen Blechröhren gebildeter ›ndensator, dessen Zwischenräume mit Paraffin ausgegossen waren, in ·r Weise an Stelle von C benutzt, dass die mittlere Röhre die eine, die nerste und äusserste die andere Belegung darstellen, so ergab sich die ielektricitätsconstante für Paraffin 1,977. Sie änderte sich bei Tempe- turänderungen zwischen — 12 und + 24° kaum. Auch hier dürfte n Eindringen der Elektricität in das Dielektricum nicht vermieden sein.

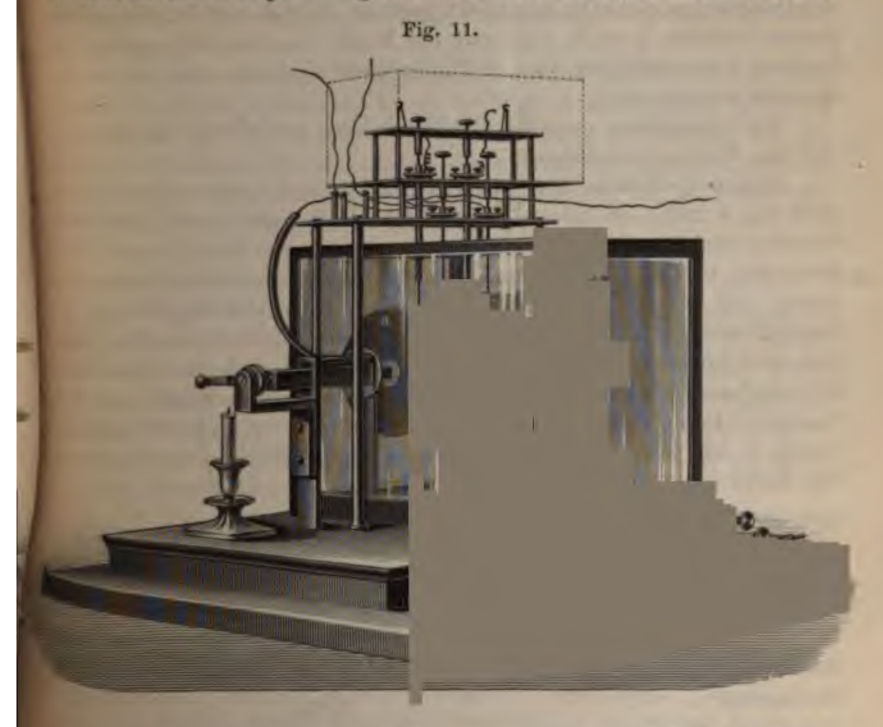
Bei Versuchen von Gordon[1]) berührt das Dielektricum die Bele- ıngen des Condensators nicht, so dass kein Uebergang der Elektrici-

[1]) Gordon, Phil. Trans. 1879 pt. 1, p. 417*; Electricity 1, p. 109*. Der

täten von den letzteren zu ersteren stattfindet; auch dauert die Ladung nur $^1/_{12000}$ Secunde, wodurch permanente Ladungen vermieden werden.

Der Condensator besteht aus 5 conaxialen kreisförmigen Platten *abcde* von (*ace*) 6 Zoll und (*bd*) 4 Zoll Durchmesser, die etwa in 1 Zoll Abstand von einander neben einander aufgestellt sind. *b* und *d* ebenso wie *c* und *e* hängen an zwei Rahmen an senkrechten Stahlstäben, die oben in Ebonitzapfen eingeschraubt sind. Letztere sind wieder in

Fig. 11.



Messingdreiecken befestigt, welche durch Schrauben horizontirt werden können. Platte *a* kann durch eine Schraubvorrichtung, von der sie durch Ebonit isolirt ist, gegen *b* vor- und zurückgeschoben werden; ihre Verschiebung ist durch einen Maassstab mit Nonius auf $^1/_{1000}$ Zoll genau abzulesen. Der ganze Apparat ist mit einem Glaskasten bedeckt, mit Ausnahme der Schraubvorrichtung für Platte *a*. Die oberen Rahmen, an denen die Platten hängen, sind mit einem Messingkasten bedeckt, die die Platten *b* und *d* tragenden Stahlstäbe von Metallröhren umgeben. Zwischen die Metallplatten können von der Seite auf Schlitten dielektrische,

parat, welcher „Inductionswage" genannt wird (ein Namen, welcher Irrungen rsachen kann, vergl. Thl. I, §. 447), ist nach Angaben von Cl. Maxwell W. Thomson construirt.

möglichst ebene Platten von 7 Quadratzoll Oberfläche und $^1/_4$ bis 1 Zo Dicke geschoben werden. Durch Schraubvorrichtungen, welche aus de Kasten herausragen, können sie der einen oder anderen Metallplatte ge nähert, oder auch der einen oder anderen zugeneigt, oder etwas nac der Seite gedreht werden.

Der eine Pol eines Inductoriums ist mit der Platte *c*, der ander mit den Platten *a* und *e* verbunden, *b* und *d* sind mit den abwechseln den Quadranten eines Quadrantelektrometers, welches sich in einem Holz kasten befindet, *c* auch noch mit der Nadel desselben verbunden. Di isolirten Leitungsdrähte sind in Blechröhren eingelegt, um äussere In fluenzen zu vermeiden.

Ein Commutator gestattet, die Verbindung der Pole des Inductorium mit den Platten umzukehren.

Stehen die Platten *a*, *c*, *e* in gleichen Abständen und *b* und *d* gleic weit von *a* und *e*, so ladet sich das Elektrometer nicht, die Nadel zeig keinen Ausschlag. Wird aber zwischen *a* und *b* eine dielektrische Platt gebracht, so erscheinen die mit *b* verbundenen Quadranten stärker ge laden. Da bei der abwechselnden Richtung der Inductionsströme di Ladung sowohl der Quadranten, wie der Nadel des Elektrometers wech selt, wird hierdurch die letztere einseitig abgelenkt, und man kann durc Verschiebung der Platte *a* um die Länge α die Nadel wieder auf Nul bringen. Dann wirkt die dielektrische Platte, deren Dielektricitätscon stante D sei, wie wenn die an ihrer Stelle befindliche Luftschicht vo der Dicke δ um α verkürzt wäre, d. h. es ist $D = \delta/(\delta - \alpha)$. So war

	D	$\sqrt{D}$	Brechungs-index
Ebonit	2,284	—	—
Guttapercha	2,462	—	—
Chatterton's Mischung	2,547	—	—
Schwarzer Kautschuk	2,220	—	—
Vulcanisirter Kautschuk	2,497	—	—
Schwefel	2,58	1,6060	2,115
Schellack	2,74	—	—
Paraffin	1,9936	1,4119	1,422
Schwefelkohlenstoff	1,81	1,3456	1,6114
Doppelt extra dichtes Flintglas	3,164	1,7783	1,7460
Extra dichtes Flintglas	3,054	1,7474	1,6757
Leichtes Flintglas	3,013	1,7343	1,5920
Hartes Crownglas	3,108	1,7629	1,5113
Gewöhnliches Glas	3,243	1,8009	1,543

Bei vier Platten von Ebonit von 0.264. 0.516, 0.509 und 0.754 Zoll Dicke ergab sich $D = 2{,}3077$, 2,3097, 2.2482, 2.2697. Bei fünf Platten von Paraffin schwankte D zwischen 1.9654 und 2.0145. Die Zahlen stimmen also im Ganzen gut mit einander überein.

Paraffinplatten enthalten meist Hohlräume; berechnet man ihre mittlere Dicke ohne dieselben aus ihrem Gewicht und specifischen Gewicht, so erhält man die Zahl in der Tabelle. — Die Zahl für Schwefelkohlenstoff ist erhalten, indem die Wirkung des von ihm erfüllten Glastroges subtrahirt wurde [1]).

Da bei wiederholten Versuchen Glasplatten eine 6 bis 12 Proc. grössere Capacität zeigten als 18 bis 19 Monate vorher, soll die Capacität sich mit der Zeit ändern, indess lassen sich doch kaum die einfliessenden Fehlerquellen hinlänglich controliren, um diese übrigens bei den Erschütterungen, denen stets das Glas ausgesetzt ist, nicht unwahrscheinliche Veränderung als bewiesen anzusehen.

Auch Hopkinson [2]) hat sehr sorgfältige Versuche angestellt. 48

Zuerst wird bewiesen, dass sich ein wohl isolirter Glascondensator in $^1/_{20000}$ Secunde fast vollständig entladet. Hierzu diente eine Flasche aus leichtem Flintglas mit dünnem Körper und dickem Halse, welche bis an den Rand mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist. Die innere Belegung der Flasche ist mit einem auf einer Ebonitplatte befestigten Metallstück verbunden, gegen welches ein L förmiger um eine auf einem Ebonitstück befestigte Schneide drehbarer Metallhebel mit seinem horizontalen Arme drückt. Gegen den verticalen Arm des Hebels schlägt ein mit der Erde verbundenes, vorher um 45° gehobenes Pendel, welches die Flasche entladet und zugleich den Hebel von dem Metallstück abhebt und so die Flasche isolirt. Die rückständige Ladung wurde dann mittelst des Quadrantelektrometers bestimmt. Bei Ladung der Flasche durch 4 und 8 Elemente war der Ausschlag desselben vor und nach der Entladung 444 und 34 resp. 888 und 61 Scalentheile. Auch dieser kleine Ausschlag rührte von der Vertheilungswirkung der Nadel des Elektrometers auf die mit der Flasche verbundenen Quadranten her. Wurden letztere nach der Ladung von der Flasche getrennt und erst nach der Entladung mit ihr verbunden, so betrug mit 8 Elementen der Rückstand 25, mit 20 aber 61 Scalentheile. Bei der 0,00006 Secunden dauernden Entladung ist der Rückstand also kleiner als 3 Procent der ursprünglichen Ladung. Die Zeitdauer der Entladung wurde dabei bestimmt, indem ein Condensator aus Paraffin mit Stanniolbelegungen von bekannter Capacität durch Drähte von 512 und 256 Ohm Widerstand mit dem Metallstück verbunden, auf eine durch das Elektrometer mess-

---

1) Gordon, Nature 20, p. 485, 1879*; Electricity 1, p. 121*. — 2) Hopkinson, Phil. Trans. London 1881, 2, p. 385*; frühere Versuche ibid. 1878 p. 17*; Beibl. 1, p. 565*, 5, p. 523*.

ıre Ladung gebracht und dann mittelst des Apparates entladen wurde. ie beidemale beobachteten Rückstände geben ein Maass für die Zeit[1]. 'urde die Zeitdauer etwas verlängert, indem zwei Hebel hinter einander gleicher Weise von dem Metallstück abgehoben wurden, und so die lasche zwei mal im Abstand von $^1/_{80}$ Secunde entladen wurde, so war ›ch der Rückstand nahe derselbe ($^1/_{17000}$).

Bei Temperaturen von 14 und 60° C. änderte sich die Capacität im erhältniss von 275:280, indess stieg dabei die Schwefelsäure in den als der Flasche. Bei einem anderen Versuche wurde die Flasche abgeıhlt, wobei die früher benetzten Randstellen der Flasche befeuchtet ieben. Von 81 bis 73° sank die Capacität von 269,5 auf 264.

Andere Versuche wurden mit einem Condensator aus fünf Platten *bcde* in gleichen Abständen angestellt, von denen *b* und *d* etwas kleiır waren (vgl. Fig. 11). *b* und *d* wurden mit den Quadranten eines Elekometers, *c* mit der inneren Belegung der Flasche desselben und einem ›l eines Inductoriums, *a* und *e* mit der Hülle des Elektrometers und ›m anderen Pol des Inductoriums verbunden. *e* wurde verschoben bis ›i Erregung des letzteren das Elektrometer keinen Ausschlag gab. Dann urde zwischen *e* und *d* eine Glasplatte gebracht und derselbe Versuch ıgestellt. Bei Berücksichtigung des zwischen *d* und *e* gebliebenen ıftraums ergab sich für extradichtes Flintglas die Dielektricitätsconante $D = 9{,}896$.

Bei den entscheidenden Versuchen wurde eine Chlorsilberbatterie ›n 1000 sorgfältig isolirten Elementen, ein Schutzringcondensator, zwei hlittencondensatoren, die zusammen sehr verschiedene Capacitäten herellten (§. 46), und ein Umschalter von besonderer Construction benutzt. ıs eine Quadrantenpaar des Elektrometers war zuerst mit der Erde, der hutzring und die Platten in demselben mit einem Pol einer Säule, der hlittencondensator mit dem anderen Pol verbunden. Dann wurden die ıadranten und Condensatoren durch den Umschalter isolirt und mit ıander verbunden, während der Schutzring zur Erde abgeleitet war. ırauf wurden die vereinten Conductoren mit den Quadranten des Elekometers verbunden, welches keinen Ausschlag geben durfte, wenn ihre ıpacitäten gleich waren. Die letztere Verbindung wurde unmittelbar ch ihrer Herstellung gelöst. Zwischen die Platten des Schutzringndensators wurden die zu untersuchenden Platten gebracht. So ergaben ›h die Dielektricitätsconstanten *D*. Die den Bezeichnungen beigefügn Zahlen bezeichnen die Dicke der Platten in Millimetern.

[1]) Siehe Sabine, Phil. Mag. [5] 1, p. 337, 1876*.

Doppelt extra dichtes Flintglas, 4,5 mm .	$D=$	9,096 (10,1),
Dichtes Flint, 16,57 mm	$D=$	7,376 (7,4),
Leichtes Flint 15,04 mm	$D=$	6,72 (6,83),
Leichtes Flint 10,75 mm	$D=$	6,69 (6,85),
Sehr leichtes Flint, 12,70 mm	$D=$	6,61 (6,57),
Hartes Crownglas, 11,62 mm	$D=$	6,96,
Tafelglas, 6,52 mm	$D=$	8,45,
Paraffin, 20,19 mm	$D=$	2,29.

Die in Klammern stehenden Werthe sind die durch die früheren Be-timmungen erhaltenen. Sie weichen also von den neueren nur wenig ab.

Bei Vergleichung der Ladung der zuerst erwähnten Leydener Flasche mit der eines graduirten Schlittencondensators änderte sich bei Anwendung von 10 bis 500 Chlorsilberelementen, ebenso bei Benutzung von 20 bis 1800 Elementen, die relative Capacität von nur 0,28 Proc. Dasselbe ergab sich bei Anwendung einer sehr dünnen Glaskugel.

Diese Versuche geben also bei den verschiedenen angewendeten Methoden übereinstimmende Resultate, dagegen weichen sie von denen von Gordon, auch bei Benutzung der von letzterem befolgten Methode, sehr bedeutend ab.

Nach quantitativen Messungen von Boltzmann[1]) besitzen an- 49
isotrope Krystalle eine ungleiche elektrische Polarisirbarkeit nach verschiedenen Richtungen, und dieselbe steht wiederum mit der Lichtbrechung in nahem Zusammenhang.

Bei Kugeln, welche aus natürlichen Schwefelkrystallen geschnitten waren, erreicht die Dielektricitätsconstante in der Richtung der Halbirungslinie des spitzen Winkels zwischen den optischen Axen ihr Maximum; ebenso ist der Brechungsindex am grössten, wenn die Lichtschwingungen in derselben Richtung erfolgen.

Die Dielektricitätsconstanten ergeben sich für die grosse D_g, mittlere D_m und kleinste Axe D_k direct, sowie nach der Berechnung aus der Lichtbrechung.

	D_g	D_m	D_k
beob.	4,773	3,970	3,811
ber.	4,596	3,886	3,591

Eine Anzahl fester Körper zeigt bei niederen Temperaturen dielek- 50
trische Polarisation. Werden sie erwärmt, so fangen sie schon vor dem Schmelzen an zu leiten und zersetzt zu werden, und diese Leitung nimmt bei höherer Temperatur zu.

So verhält sich z. B. Eis. Eisstücke von 2 Zoll Länge und 2 Zoll Dicke elektrisiren sich bei — 20° beim Heranbringen eines elektrisirten

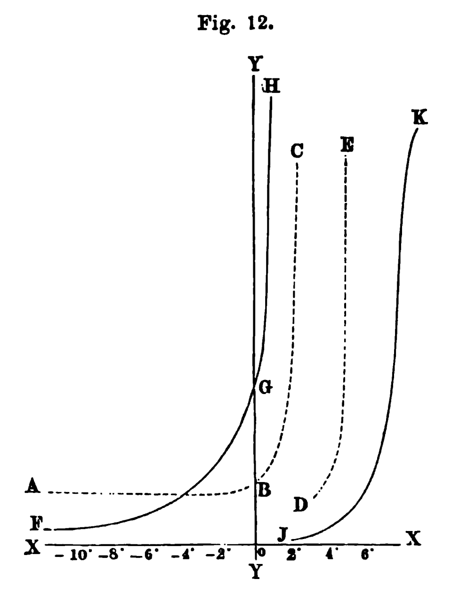
[1]) Boltzmann, Wien. Ber. [2] 70, p. 342, 1874*; Archives de Genève nouv. Sér. 55, p. 438, 1876*.

etallstückes an ihr eines Ende nicht; bei — 8° nur auf eine kurze recke, während Wasser leitet[1]).

Die Dielektricitätsconstante und Leitungsfähigkeit des Eises ist von yrton und Perry[2]) bestimmt worden. Das Eis war aus destillirtem 'asser in einem kupfernen, als Elektrode dienenden flachen Gefäss ge- oren.

In demselben diente eine auf drei Glasfüssen stehende, gerade vom 'asser berührte Kupferplatte als zweite Elektrode. Bei — 13,5° besitzt ıs Eis pro Cubikcentimeter eine Capacität von 0,002 Mikrofarad; seine ıecifische Inductionsfähigkeit ist 22,168 gegen die der Luft gleich Eins, ährend die des Wassers von 8,7 Grad, 2240 mal so gross ist. Bei höhe- n Temperaturen beginnt das Eis allmählich immer besser zu leiten und zeigt, wenn die Kupferplatte im Gefäss durch eine Zinkplatte ersetzt ist, Polarisationsströme.

Fig. 12.



In Fig. 12 sind auf der Abcissenaxe die Temperaturen, als Ordinaten der punktirten Curven *ABC* und *DE* die Capacitäten, als Ordinaten der voll ausgezogenen Curven *FGH* und *JK* die Leitungsfähigkeiten des Eises und des Wassers angegeben. Die Punkte *A* und *E* entsprechen den Capacitäten von etwa 0,002 und 0,1185 Mikrofarads für den Cubikcentimeter bei resp. — 12,0 und + 5°, die Punkte *F* und *K* den Widerständen von 2240 und 0,34 Megohms bei resp. — 12,4 und 11,02°.

Bei der Bestimmung der Dielektricitätsconstanten der Flüs- gkeiten bietet sich die Schwierigkeit, dass leicht durch Strömungen e elektrische Vertheilung geändert werden kann, wie schon Bd. I, §. 565 wähnt ist, dass eine Leydener Flasche, deren dielektrische Zwischen- hicht aus Terpentinöl besteht, nicht dauernd geladen werden kann.

---

[1]) Achard, Chemisch-physische Schriften Berl. 1780, p. 11*; auch schon ıdeutungsweise von Franklin, Exp. and obs. p. 36*. — [2]) Ayrton und erry, Chem. News 38, p. 229, 1877*; Phil. Mag. [5] 5, p. 43, 1878*; Beibl. , p. 162*.

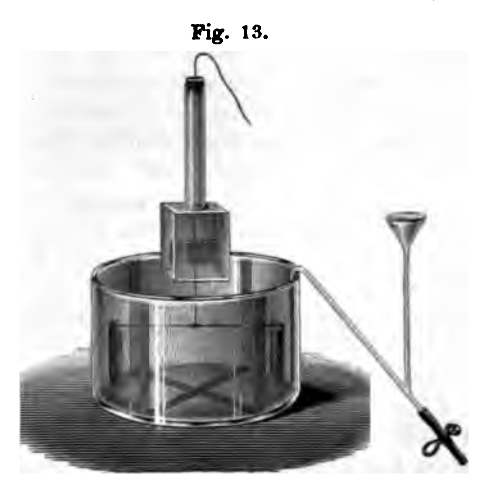
[redacted]

Fehlerquelle ist bei Beurtheilung der folgenden Versuche zu be-
1.

Messungen der Dielektricitätsconstanten von Flüssigkeiten sind von w [1]) vorgenommen worden. Er verwendet ein cylindrisches Glas-, Fig. 13, von 10 cm Höhe und 15 cm Durchmesser, auf dessen ıwände und Boden im Inneren vier von einander getrennte Stanniol-en von je 10 cm Breite geklebt sind. In dem Glase hängt an einem m Silberdraht eine ⊥förmige Platinnadel, welche an ihren Enden al gestellte, halbcylindrische Platinbleche trägt. An der Nadel wird piegel befestigt. Sie ist mit der Erde verbunden; das eine Paar tanniolstreifen konnte durch einen Commutator mit der Erde, das e mit dem einen Pol einer andererseits abgeleiteten aus Zink-Kupfer-er-Elementen bestehenden Säule verbunden und diese Verbindung kehrt werden. Das Glas wurde mittelst eines seitlichen Rohres mit hiedenen Flüssigkeiten gefüllt.

Die Anziehung der Nadel bei Ladung der Stanniolstreifen mittelst Pols von dem Potential V ist, wenn γ die Capacität der Streifen, D die Dielektricitätsconstante der Flüssigkeit ist,

Fig. 13.



$$A_D = const\ D\gamma \,.\, V^2,$$

welche durch die Torsion des Fadens compensirt wird. In der Luft würde

$$A = const\ \gamma\ V^2$$

sein. Ist in der Flüssigkeit der Torsionswinkel φ_D, in der Luft φ, so wird demnach

$$D = \frac{\varphi_D}{\varphi},$$

· der Voraussetzung, dass der Torsionswinkel dem Quadrate der auf treifen befindlichen Elektricität proportional ist. Ist dies nicht der so kann man durch die Bestimmung der Ablenkungen bei Ladung Streifen mittelst einer aus verschiedenen Zahlen von Elementen zu-ıengesetzten Säule das Elektrometer graduiren. — Besser hätte man ı Drehen des Kopfes der Torsionswage die Nadel stets auf die frühere eingestellt und die Ablenkung nach Aufheben der Elektrisirung mmt. — Die Schwingungen der Nadel in der Luft wurden d-

---

[1]) Silow, Pogg. Ann. 156, p. 389, 1875*.

echselnde Verbindung der Streifen mit der Säule compensirt; in den üssigkeiten dämpften sie sich von selbst.

Bei zwei Sorten Terpentinöl ergab sich für I in drei Versuchsreihen $= 2,277,\ 2,279,\ 2,251$; für II in einer Versuchsreihe $D = 2,173$, so im Mittel $D = 2,221$ und $\sqrt{D} = 1,490$. Der Brechungsexponent n s Terpentinöls für unendlich lange Wellen ergiebt sich aus der Formel $= A + B/\lambda^2$, wo λ die Wellenlänge ist, nach mehreren Bestimmunn von n für die Linien D, b, F, G gleich 1,459. — Für eine beimmte Sorte Petroleum war $D = 2,037$ (2,009 — 2,061); $\sqrt{D} = 1,428$, $= 1,431$[1]).

Bei anderen Versuchen verwendete Silow[2]) eine Methode, welche r von Siemens (Thl. I, §. 134) angegebenen ganz ähnlich ist, nur ırde die selbstthätige Wippe durch einen rotirenden Commutator, eine ɔonitplatte mit Metalleinlagen ersetzt, durch welchen die eine Platte des ɪndensators abwechselnd mit dem einen Pol der Säule und dem andererits zur Erde abgeleiteten Multiplicator eines Galvanometers verbunden ırde, während der andere Pol der Säule und die zweite Condensatoratte zur Erde abgeleitet waren.

Der Condensator bestand aus zwei kreisförmigen vergoldeten Platten, elche durch $1^1/_2$ mm dicke Stücke von Hartgummi von einander getrennt aren. Die untere Platte stand auf drei Füsschen in einem innen mit anniol belegten und zur Erde abgeleiteten Glasgefäss. Das Galvanoeter enthielt zwei mit einander verbundene möglichst astasirte Spiegelagnete, die zwischen den Multiplicatorrollen an einem 2,5 m langen lberdrahte (vergl. übrigens Thl. I, §. 41 Anm.) hingen. Als Batterie ırde eine Säule von 175 Kupfer-Wasser-Zink-Elementen benutzt. Sind i gleicher Rotationsgeschwindigkeit des Commutators und constant bleinder elektromotorischer Kraft der Säule die Ablenkungen des Galvanoeters gleich φ_l, φ_D und φ, wenn sich der Condensator in Luft oder in ner Flüssigkeit befindet, deren Dielektricitätsconstante gleich D ist, er der Verbindungsdraht allein in die Schliessung eingeschaltet ist; ; γ die Capacität des Condensators in der Luft, c die des Verbindungsahtes, so ist:

$$\varphi = const\ k$$
$$\varphi_l = const\ (\gamma + c)$$
$$\varphi_D = const\ (\gamma . D + c),$$

so

$$D = \frac{\varphi_D - \varphi}{\varphi_l - \varphi}.$$

Wurde der Condensator mit dem Verbindungsdraht in Luft oder in enzol unter Anwendung verschiedener Zahlen von Elementen der Bat-

[1]) Vergl. Silow, Pogg. Ann. 158, p. 312, 1876*. — [2]) Silow, Pogg. Ann. 8, p. 306, 1876*.

e geladen, so ergab sich, dass die Dielektricitätsconstante von der ctromotorischen Kraft unabhängig war.

Stellt man aus diesen Versuchen die mittleren Dielektricitätscon- aten mit den Brechungsexponenten n für die Wellenlänge $\lambda = \infty$ zu- amen, so folgt für

	D	$\sqrt{D}$	n
Terpentinöl	2,153 (2,104 bis 2,182)	1,468	1,461
Benzol	2,198 (2,153 bis 2,264)	1,483	1,482
Petroleum I	2,071 (2,050 bis 2,103)	1,439	1,431
Petroleum II	2,037 (2,009 bis 2,086)	1,428	1,431

Nach der §. 48 erwähnten Methode hat Hopkinson die Dielek- 53
citätsconstanten D von verschiedenen Flüssigkeiten bestimmt. Die- ben wurden in den ringförmigen Raum eines Doppelcylinders gebracht, welchem ein isolirter, mittelst drei Messingstäben an einer Ebonit- tte hängender, den Cylinderflächen conaxialer Cylinder gesenkt werden nnte. Die Capacität dieses Cylinders wurde mit der eines Schlitten- ndensators, erst bei Füllung mit Luft, dann mit den Flüssigkeiten rglichen. Die Brechungsindices n wurden an den für diese Bestim- ngen dienenden Flüssigkeitsproben gemessen. So war für:

	n_∞	n^2_∞	D
roleumgeist	1,3865	1,922	1,92
roleumöl (Fields)	1,4406	2,075	2,07
roleumöl, gewöhnliches	1,4416	2,078	2,10
kerit, Schmieröl	1,4443	2,086	2,13
pentin (käuflich)	1,4586	2,128	2,23
nusöl	1,4674	2,153	4,78
rmacetiöl	1,4611	2,135	3,02
venöl	1,4598	2,131	3,16
nenöl	1,4578	2,125	3,07

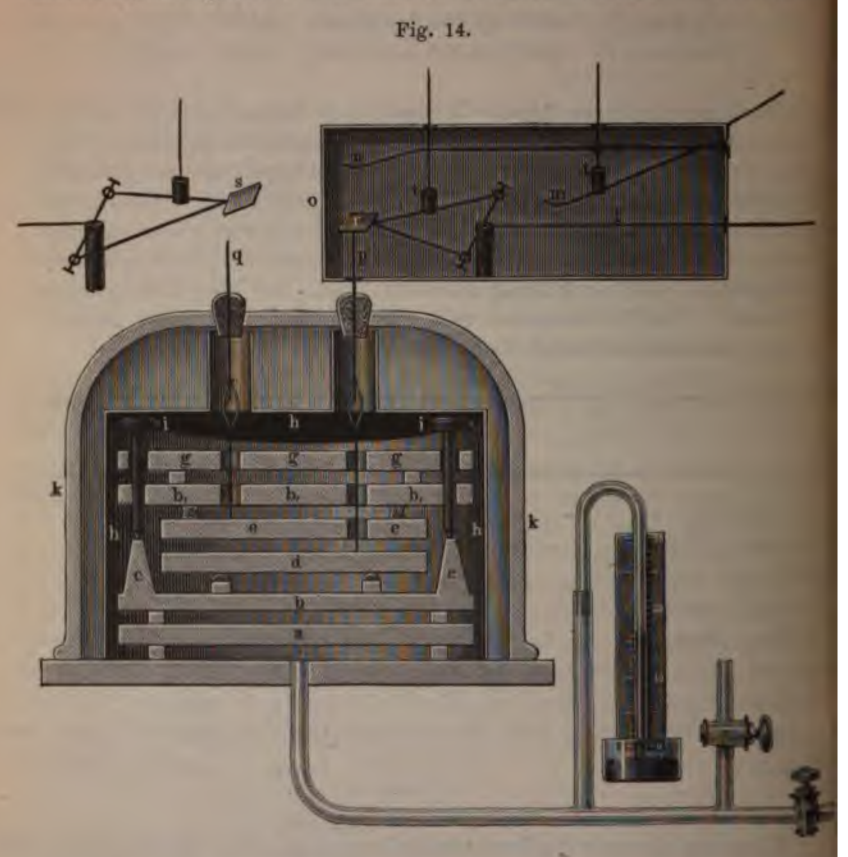
Hiernach stimmen die Quadrate der Brechungsindices für unendliche 54
llenlängen für die vier letzt erwähnten Stoffe nicht mit den Dielek- itätsconstanten überein; indess sind dieselben sämmtlich Fette, und it bis zu einem gewissen Grade Leiter, wahrscheinlich Elektrolyte.

Zur Bestimmung der Dielektricitätsconstanten verschiedener e verwendete Boltzmann[1]) einen Condensator, welcher aus zwei

[1]) Boltzmann, Wien. Ber. 69, p. 795, 1874*; Pogg. Ann. 155, p. 403, 1875*.

horizontalen Metallplatten bestand, von denen die untere *d* vermittelst dreier Schellackfüsschen auf einer anderen Metallplatte *b* ruhte, welche mit einer dritten darunter befindlichen horizontalen *a* durch drei Messingfüsse verbunden war. Auf verticalen Vorsprüngen *c* am Rande von *b* ruhten drei Ebonitschrauben *hi*, welche ein System von zwei parallelen, durch Messingstückchen verbundenen horizontalen Metallplatten b_1 und *g* trugen. An der unteren derselben hing mittelst Schellackstäbchen die zweite Collectorplatte *e*. Die äusseren Platten dienten nur zum Schutz

Fig. 14.



gegen Wärmeeinflüsse, welche eine Biegung hätten verursachen können. Das Plattensystem war mit einer dünnen Messingblechhülle *k* umgeben, durch die von oben zwei mit Schellack eingekittete Drähte hindurchgingen. Der eine *q* ging, durch Luft isolirt, durch zwei weitere in den obersten Platten eingeschnittene Löcher zur oberen, der andere *p* auch noch durch letztere zur unteren Condensatorplatte. Der ganze Apparat wurde evacuirt.

Wurde die untere Condensatorplatte mit einem Kirchhoff'schen]lektrometer verbunden und Gas in den Apparat eingelassen oder derelbe entleert, sô ergab sich keine Ladung, so dass die Reibung der Gase .n den Platten keine Elektricität erregte. Wurde die eine Platte geıden und nach längerer Zeit entladen, die andere darauf auf ihre Ladung ıntersucht, so zeigte sie weit über die Zeit eines Versuches hinaus keine Elektrisirung, so dass auch ein directer Uebergang der Eektricität von ler einen Platte zur anderen nicht zu befürchten war. — Ein Pol einer ındererseits abgeleiteten Säule von 300 Daniell'schen Elementen war nit einer um ein Charnier drehbaren isolirten Metallplatte s verbunden, lie auf den Zuleitungsdraht q zur Collectorplatte c gesenkt wurde, wodurch sie auf das Potential V geladen wurde. Ein ähnliches Blech r vermitelte die Verbindung der Condensatorplatte d durch die Drähte 1 und m oder n mit einem Kirchhoff'schen Elektrometer oder der Erde. Die Hülle des ganzen Apparates war abgeleitet. — Werden die Verbindungen mit der Batterie und der Erde aufgehoben und Gas aus dem Apparate entfernt oder ihm zugeführt, so möge sich die Dielektricitätsconstante von D_1 auf D_2 ändern. Dann ist überall das Potential D_1/D_2 mal so gross als früher; in der Condensatorplatte, wo es vorher Null war, ist es also immer noch Null, in der Collectorplatte VD_1/D_2. Jetzt wird lie Collectorplatte durch neue Verbindung mit der Säule wiederum auf las Potential V gebracht, während die Condensatorplatte mit dem Elektrometer verbunden ist, und der Ausschlag A beobachtet, welcher mithin lem Potentialzuwachs $V\,(1 - D_1/D_2)$ der Collectorplatte entspricht. Nun verbindet man in gleicher Weise erst bei Ableitung der Condensatorplatte und des Elektrometers die Collectorplatte mit der Säule von n Elementen und ladet sie dadurch zum Potential V, isolirt die Collectorplatte mit dem damit verbundenen Elektrometer und beobachtet den Ausschlag A_1 derselben bei Anwendung einer Säule von $n + 1$ Elementen. Derselbe entspricht dem Zuwachs des Potentials der Collectorplatte um V/n. Durch Vergleichung der Ausschläge A und A_1 kann mithin D_1/D_2 bestimmt werden.

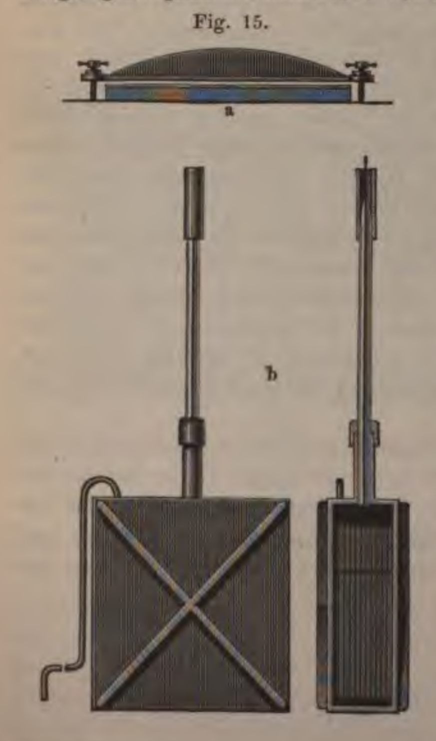
Innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler ist die Zunahme der Dielektricitätsconstante der des Drucks proportional. Gälte dies bis zur völligen Luftleere, so würde, wenn die Dielektricitätsconstante des Vacuums gleich Eins ist, die Quadratwurzel dieser Constante $\sqrt{D}$ für verschiedene Gase beim Druck von 760 mm Quecksilber und 0° C. sich wie in folgender Tabelle ergeben.

	D	$\sqrt{D}$	n
Luft	1,000590	1,000295	1,000294
Kohlensäure	1,000946	1,000473	1,000449
Wasserstoff	1,000264	1,000132	1,000138
Kohlenoxyd	1,000690	1,000345	1,000340
Stickoxydul	1,000994	1,000497	1,000503
Oelbildendes Gas	1,001312	1,000656	1,000678
Sumpfgas	1,000944	1,000472	1,000443

Die Werthe n sind die zugehörigen Brechungsindices der Gase.

55 Bei den Versuchen von Ayrton und Perry[1]) wurden zwei Condensatoren verwendet. Der eine a bestand aus einer auf einem Steinpfeiler festgelegten quadratischen Platte a, Fig. 15, von 1815 qcm Oberfläche und einer durch drei Stellschrauben von Ebonit über ihr parallel aufgestellten auf der Rückseite durch Rippen verstärkten eben solchen Platte. Der zweite war gebildet aus einem Blechkasten, in welchem 11 Metallplatten von je 324 qcm Oberfläche parallel neben einander befestigt waren, so dass die ungeraden mit dem Kasten, die geraden mit einem isolirt durch ein Glasrohr aus ihm herausgehenden Drahte verbunden waren. Der Kasten wurde mit Luft oder anderen Gasen gefüllt.

Fig. 15.



Die eine (Condensator-) Platte jedes Condensators war mit der Erde verbunden. Mittelst eines Schlüssels wurde nach einander die Collectorplatte des einen und des anderen Condensators resp. mit dem positiven und negativen Pol einer Säule von 87 Daniell'schen Elementen verbunden, während jedesmal ihr freier Pol zur

[1]) Ayrton und Perry, On the specific inductive Capacity of Gases; Asiatic Soc. of Japan, Apr. 18, 1877*; auch Gordon, Electricity 1, p. 130, 1879*.

Erde abgeleitet war. Die Collectorplatten wurden dabei auf gleiches und entgegengesetztes Potential V geladen. Dann wurden die Collectorplatten isolirt und unter einander und mit dem einen Quadrantenpaar eines Quadrantelektrometers verbunden, dessen anderes Paar abgeleitet war.

Sind die Capacitäten der Condensatoren C und C_1, so sind ihre Ladungen VC und $-VC_1$, also die am Elektrometer abgelesene Ladung $L_1 = kV(C - C_1)$, wo k eine Constante ist.

Darauf wurden die Pole der Säule durch eine Brückenleitung von 10000 Einheiten Widerstand verbunden, ein Punkt derselben abgeleitet und ein anderer mit dem Elektrometer verbunden, welches dabei das Potential v an diesem Punkte und zugleich das Verhältniss $v/V = n$ angab. Wurden nunmehr beide Collectorplatten mit jenem Punkte verbunden, also in gleichem Sinn geladen, und dann mit dem Elektrometer in Verbindung gesetzt, so gab dieses die Ladung $L_2 = kv(C + C_1) = kVn(C + C_1)$. Aus L_1 und L_2 folgt das Verhältniss von C zu C_1.

Bei Versuchen mit verschiedenen Gasen ergab sich so der relative Werth der Capacitäten C_1, welche den Dielektricitätsconstanten D proportional sind. So war:

	D
Luft	1,0000
Vacuum	0,9985
Kohlensäure	1,0008
Wasserstoff	0,9998
Kohlengas	1,0004
Schweflichte Säure	1,0037

In Betreff der aus diesen Versuchen gezogenen Schlüsse ist zu bedenken, dass die Bestimmungen der Dielektricitätsconstanten der Gase die Messung der Ladungen der Condensatoren bis auf weniger als ein Zehntel Procent erfordern, innerhalb welcher Grenzen meist die Abweichungen der Werthe D unter einander liegen, und wozu unsere jetzigen Elektrometer doch wohl kaum ausreichen dürften, sowie dass kleine Stäubchen auf den Condensatorplatten schon Fehler bedingen können, die innerhalb dieser Grenzen liegen. Hiernach sind die Resultate noch nicht als sicher zu betrachten[1]).

In §. 16 haben wir der Berechnung der elektrischen Vertheilung bei 56
Gegenwart von Dielektricis die Hypothese zu Grunde gelegt, dass die letzteren aus einem nichtleitenden Medium bestehen, in welches gut leitende Theilchen eingelagert sind. Durch folgende Betrachtungen könnte man unter obiger Annahme das Verhältniss k des Volumens derselben zu dem des ganzen Dielektricums ohne directe Bestimmung von D erhalten.

1) Versuche von Ayrton, Lodge, Gordon und Perry über die Dielektricitätsconstante der Luft bei starker Verdünnung sind noch nicht abgeschlossen. Rep. Brit. Ass. 1880*; Beibl. 5, p. 306*.

Sind die Belegungen einer Batterie, deren Dielektricum die Dicke e, die Dielektricitätsconstante D habe, auf die Potentialniveaux V_1 und V_2 geladen, ist die Oberfläche der Belegungen S, ist die Elektricitätsmenge auf denselben Q, so ist die bei der vollständigen Entladung der Batterie geleistete Arbeit gleich:

$$\Omega = {}^1/_2\, Q\,(V_2 - V_1).$$

Da nach dem §. 26 die Elektricitätsmenge bei der Potentialdifferenz Eins gleich $DS/4\pi e$, bei der Potentialdifferenz $V_2 - V_1$ gleich $Q = SD(V_2 - V_1)/4\pi e$ ist, so folgt daraus:

$$\Omega = \frac{2\pi e}{SD} \cdot Q^2.$$

Nach §. 28 ist aber $D = (1 + 2k)/(1 - k)$, woraus folgt:

$$\Omega = \frac{2\pi e}{S} \cdot \frac{1 - k}{1 + 2k} \cdot Q^2.$$

Bestimmt man danach die Wärmemenge in dem Entladungskreise eines Condensators bei Anwendung verschiedener gleichgestalteter dielektrischer Platten, so kann man für dieselben den Werth k berechnen.

Bei Versuchen von Schwedoff[1]) war z.B. die in einem Drahte im Schliessungskreise erzeugte Wärmemenge bei einem Condensator mit einer Tafel von Ebonit 2,2 mal grösser als mit einer Glasplatte. Ist für erstere der Werth $k = k_1$, für letztere gleich k_2, so muss also sein:

$$\frac{1 - k_1}{1 + 2k_1} = 2{,}2\, \frac{1 - k_2}{1 + 2k_2}.$$

Da nun k_1 zwischen 0 und 1 liegen muss, muss die linke Seite zwischen 1 und 0 liegen, d. h.

$$2{,}2\, \frac{1 - k_2}{1 + 2k_2} < 1 \quad \text{oder} \quad k_2 > \frac{1{,}2}{4{,}2}$$

sein. Demnach müssten im Glase die leitenden Theilchen über $^1/_4$ seines Volumens einnehmen.

57 Die Ladung eines Condensators mit einer Zwischenschicht von Luft zwischen den Belegungen erfolgt in weniger als $^1/_{500}$ Secunde vollständig. Dies hat Pellat[2]) gezeigt, indem er einen Luftcondensator von $^1/_3$ Mikrofarad Capacität durch eine oscillirende Zunge abwechselnd mit zwei auf einer bestimmten Potentialdifferenz befindlichen Punkten eines Schliessungskreises verband und durch ein Spiegelgalvanometer und verschiedene Widerstände entlud. War der Widerstand des Entladungs-

---

[1]) Schwedoff, Pogg. Ann. 137, p. 559, 1869*. — [2]) Pellat, Journ. de Phys. 10, p. 358, 1881*; Beibl. 5, p. 876*.

kreises kleiner als 1000 Ohm, so blieb die Ablenkung der Nadel wesentlich constant; bei Widerständen von 2000 bis 8000 Ohm sank sie, indem die Entladung nicht mehr vollständig erfolgte. Die die durchgehende Elektricitätsmenge Q messende Ablenkung entsprach dann der Formel von Ohm:

$$Q = V_0 C(1 - e^{-\frac{T}{CR}}),$$

wo C die Capacität des Condensators, T die Entladungsdauer bezeichnet (vergl. Thl. I, §. 393). Das zweite Glied ist aber meist gegen das erste zu vernachlässigen.

Dagegen nimmt, wie wir schon mehrfach erwähnt haben, die Ladung 58
eines mit einem anderen Dielektricum versehenen Condensators mit der Zeit zu.

Diese Zunahme der Capacität der durch eine constante Elektricitätsquelle geladenen Condensatoren kann einmal davon herrühren, dass die Molecüle des Dielektricums eine bestimmte Zeit brauchen, um sich in ihre elektrischen Gleichgewichtslagen einzustellen, resp. die in den Molecülen enthaltenen Elektricitäten, um sich bis zu dem der wirkenden Kraft entsprechenden Maximum zu scheiden [1]. Indess dürfte diese Ursache weniger Einfluss haben, da die Ladung meist in sehr kurzer Zeit sogleich einen bedeutenden endlichen Werth annimmt und dann erst ganz allmählich ansteigt. Würde dieser Grund allein das Anwachsen der Ladung bedingen, so müsste bei der Trennung des dielektrischen Körpers, z. B. eines Paraffincylinders, in zwei den Belegungen zugekehrte Hälften auch nach längerer Zeit jede derselben in einer allerseits geschlossenen, mit einem Elektrometer verbundenen isolirten Blechbüchse (vergl. Thl. I, §. 109) sich völlig unelektrisch erweisen, da in jedem gerichteten oder elektrisch geladenen Molecül stets gleiche Mengen positiver und negativer Elektricität enthalten sind. Sie erscheinen aber nach längerer Zeit entgegengesetzt geladen, wie die ihnen zugekehrten Belegungen. Man kann daraus schliessen, dass überwiegend die allmähliche Leitung der Elektricität im Dielektricum in der Richtung der wirkenden Kraft die dauernde Ladung des Dielektricums an seinen Endflächen und somit auch die Zunahme der Capacität eines aus demselben und zwei Metallplatten gebildeten Condensators zur Folge hat. Die Grösse der Ladung dieses Condensators bei Verbindung seiner einen Belegung mit einer constanten Elektricitätsquelle und Ableitung der anderen hängt ab 1) von der Stärke der dielektrischen Polarisation, 2) von der Leitungsfähigkeit des Dielektricums, 3) von dem Widerstand, den die Zwischenschicht zwischen den Belegungen und dem Dielektricum einer Vereinigung der Elektricitäten in beiden entgegenstellt, 4) von der Dauer der Verbindung mit der Elektricitätsquelle.

[1] Belli, Corso di fisica sperimentale 3, p. 294*.

Auch wäre es möglich, dass die aus ihrer Lage verschobenen Elek-'icitäten[1]), resp. die gedrehten Molecüle nicht sofort nach Aufhebung er elektrisirenden Kraft in ihre unelektrischen Lagen zurückkehrten, er Körper also elektrisch bliebe. Man würde nach dem im Gebiet des [agnetismus üblichen Sprachgebrauch diese Eigenschaft der Körper einer)genannten Coercitivkraft zuschreiben, welche etwa die gedrehten Mo-:cüle in ähnlicher Weise verhinderte, sofort in ihre Ruhelagen zurück-ıkehren, wie die Molecularkräfte bei der elastischen Nachwirkung eformirter Körper.

Eine solche dielektrische Nachwirkung ist bei Kugeln von Glas, uarz und Flussspath, sowie von einem Gemenge von Schwefel und raphit, auch von frisch gegossenem Selen (welches aber mit der Zeit itend wird) von Boltzmann[2]) in der Weise beobachtet worden, dass bei 4 mal in der Secunde erfolgenden entgegengesetzten elektrischen Ein-'irkungen während dreier Halbschwingungen die Dielektricitätscon-tante kleiner erschien, als der Uebereinstimmung mit dem Brechungs-ıdex entsprach. Bei reinen Schwefelkugeln zeigte sich dies nicht.

Nach der Hypothese der scheidbaren Fluida würde, wenn sich die-elben durch die Einwirkung einer äusseren Kraft auf die Oberfläche der itenden Theile des Dielektricums ansammeln, einmal in Folge des ihrer ewegung entgegenstehenden Widerstandes eine gewisse Wärmemenge rzeugt, und zugleich eine Quantität potentieller Energie angehäuft, 'elche sich bei dem Aufhören der wirkenden Kräfte und Wiedervereini-ung der Elektricitäten ebenfalls in Wärme umsetzt. — Besteht die Elek-'isirung der Dielektrica in einer Hin- und Herbewegung der permanent olaren Molecüle, so tritt das Analoge in Folge der dabei wirkenden :eibungswiderstände ein. Das Dielektricum muss sich also erwärmen.

Um dies nachzuweisen kittete W. Siemens[3]) eine Thermosäule aus 80 Eisen-Neusilber-Elementen mittelst Schellack und Colophonium zwi-chen zwei Glassplatten, deren äussere Flächen so mit Stanniol beklebt 'aren, dass der von den Löthstellen erfüllte Raum ganz von demselben edeckt war, und verband die Säule mit einem Galvanometer.

Wurde der Condensator abwechselnd durch ein Inductorium von Zoll Schlagweite geladen und entladen, so zeigte der Ausschlag der ialvanometernadel eine Erwärmung der Säule an, die von der Stromes-ichtung unabhängig und nahe proportional der Zahl der Ladungen und er Schlagweite war, bis zu der der Condensator geladen wurde.

Eine Erwärmung der Glasmasse, etwa in Folge der Compression urch die einander anziehenden Belegungen kann diese Erscheinung nicht edingen, da der Compression bei der Entladung eine Dilatation folgt,

[1]) Belli, l. c. — [2]) Boltzmann, Romisch und Nowak, Wiener Be-richt [2] 70, p. 380, 1874*. — [3]) Werner Siemens, Pogg. Ann. 125, p. 137,

welche eine entsprechende Erklärung [illegible]
dem allmählichen Eindringen der Elektricitäten von den Belegungen [illegible]
die Glasmasse herrühren, da die Ablenkung der Nadel sofort beginnt.

Die Leitung der Dielektrica ist von Gaugain[1]) direct nachgewiesen worden. Er legt auf eine Stearinplatte zwei bewegliche Metallbelegungen A und B, verbindet A mit einem constant positiv geladenen Ladungselektroskop und B mit einem Entladungselektroskop. Zuerst entsteht durch die Influenz von A auf B in letzterem ein starker zur Erde fliessender Strom von positiver Elektricität, der allmählich auf ein dem regelmässigen Durchströmen der Elektricität durch das Dielektricum entsprechendes Minimum sinkt. Da an allen Stellen der Platte der dem Differentialquotienten $\partial V/\partial z$ des Potentials der freien Elektricitäten entsprechende Antrieb gleich ist, so findet das Strömen auch überall gleichmässig statt. 61

Die Dielektrica leiten hierbei nicht etwa nur an der Oberfläche. Zum Nachweis hiervon legte Gaugain (l. c.) auf ein Stück eines mit Guttapercha überzogenen Telegraphendrahtes drei durch Zwischenräume von einander getrennte Stanniolringe, verband den Draht mit der Elektricitätsquelle und studirte mittelst des Entladungselektroskops den Elektricitätsfluss vom mittleren Ringe aus, einmal während die äusseren Ringe isolirt, dann während sie abgeleitet waren. In beiden Fällen war der Elektricitätsfluss nahezu der gleiche, so dass der Durchgang durch das Dielektricum, die Guttapercha hindurch stattfand. Nur eine kleine Elektricitätsmenge ging über die Oberfläche, namentlich wenn die Guttapercha lange an der Luft lag. Durch Abwaschen wird dieser Fehler gehoben. 62

Bei genaueren messenden Versuchen über die allmähliche Zunahme der Capacität durch die Leitung der Dielektrica brachte Gaugain[2]), um den Einfluss der Feuchtigkeit zu verhindern, Condensatoren aus zwei Metallplatten und einer dielektrischen Platte in Glascylinder mit Trockensubstanzen, durch deren Deckel ein Schellackstab ging, an welchem die obere Collectorplatte von dem Dielektricum abgehoben werden konnte, sowie einen mit einem Entladungselektroskop verbundenen Draht, gegen den sie beim Heben schlug. Ein anderer Draht leitete dauernd die untere Condensatorplatte ab. 63

Waren die Belegungen durch drei kleine Schellacktropfen von der dielektrischen Platte isolirt, so lud sich mit der Zeit der Condensator zu einem stets gleichen Maximum, mochten die 75 mm grossen, 6 mm dicken kreisförmigen Platten aus Stearin, Schwefel, Guttapercha, Schellack bestehen, oder durch eine Zinkplatte von 5 bis 39 mm Dicke ersetzt wer-

---

1) Gaugain, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 2, p. 276, 1864*. — 2) Gaugain, l. c.

ı. Indess bedurfte es verschieden langer Zeit bis zur Maximalladung, bei Stearin 11, bei Guttapercha und Schellack 20 Minuten, bei Schwe- mehr als 7½ Stunden.

Auch von Bezold[1]) fand, dass die Influenz einer elektrisirten Kugel ' eine horizontal aufgehängte Schellacknadel mit entgegengesetzt ge- enen Hollundermarkkügelchen bei Zwischenstellung einer Glasplatte t ziemlich unverändert erscheint, allmählich aber sich ganz ebenso staltet, wie wenn eine Metallplatte an Stelle der Glasplatte gebracht re, die also der Kugel gegenüber ihr ungleichnamig, auf der ihr ab- vendeten Seite gleichnamig elektrisirt wäre. Bei einer schlecht leiten- ı Ebonitplatte tritt dies sehr viel langsamer hervor.

In einzelnen Fällen scheint dabei die in sehr kurzer Zeit auftretende elektrische) Ladung bei gewissen Körpern (Wallrath, Schwefel) stär- : sein zu können, als bei anderen (Stearin, Schellack), während sich gegen die Ladung in letzteren schneller einem Maximum nähert. So rde bei einer Versuchsreihe von Gaugain (l. c.) die Collectorplatte es Condensators mit einer Feder verbunden, die einen Stift trug. Beim slösen der Feder schlug der Stift mehr oder weniger schnell durch Oberfläche von Wasser hindurch, welches in einem Metalltrog mit der ktricitätsquelle verbunden war. Bei Verbindung der Collectorplatte t dem Entladungselektroskop betrug die Zahl der Entladungen bei:

	nach $^1/_n$ Sec.	nach 2 Sec.
Stearin	1,30	1,92
Wallrath	1,47	1,85
Wachs	1,50	2,21
Vulcanisirtem Kautschuk	1,50	1,78
Schellack	1,53	2,07
Schwefel	1,57	1,7
Guttapercha	1,60	2,07 [2])

[1]) von Bezold, Pogg. Ann. 143, p. 62, 1871*; Münch. Sitzungsber. 1870, Juni; 1877, 7. Januar*. — [2]) Versuche über die ungleich schnelle Ladung es mit Schellack und Guttapercha und sodann mit Stanniol umhüllten Drah- , sowie einer Stearin- und Schwefeltafel vergl. auch Gaugain (l. c. p. 294). rühren die Belegungen die dielektrischen Platten direct, so ist die Maximal- lung ebenso wie die zur Erzielung derselben erforderliche Zeit grösser, als bei rennten Belegungen. Die Ladung betrug bei zwei Platten von Stearinsäure d Guttapercha nach t Minuten

$t =$	20	40	80
Stearinsäure	103	121	126
Guttapercha	111	132	144

Bei dielektrischen Platten aus getrennten Theilen, zwischen denen 65
kein Uebergang der Elektricitäten stattfinden kann, z. B. aus amorphem Schwefelpulver, stellt sich die durch die dielektrische Polarisation allein bedingte Maximalladung sofort her und ist viel kleiner, als bei massiven Platten. Wird das Pulver mit mehr und mehr Oel gemischt, so steigt die Ladung immer schneller. Bei Platten aus Pulver von octaedrischem und natürlichem Schwefel wächst die Ladung mit der Zeit.

Condensatoren, deren Dielektrica aus stark gepressten Stearinspänen bestehen, laden sich bei kurzer Verbindung mit der Elektricitätsquelle stärker, als aus weniger gepressten; erstere besitzen also ein grösseres dielektrisches Vertheilungsvermögen [1]).

Aehnliche Versuche hat auch Wüllner [2]), zunächst an flüssigen 66
Dielektricis angestellt. Auf einer durch drei Stellschrauben zu horizon-

Fig. 16.



Der Grenzwerth scheint also nicht der gleiche zu sein. Indess sind die rscheinungen nicht sehr regelmässig, da hier directe Uebergänge der Elektrici-ten zu den Belegungen stattfinden können.

[1]) Gaugain, l. c. — [2]) Wüllner, Ber. d. k. Münch. Akad. 1874*; Lehrb. Aufl. 4, p. 264*.

tirenden Glasplatte, Fig. 16 (a. v. S.), waren drei 10 cm hohe Glasfüs festigt, die eine Glasplatte trugen, auf welche ein 12,5 cm grosser, 1 hoher Glasring gekittet waren. Ein 11 cm langes, zu einem Tr führendes und in der Mitte der Glasplatte mündendes Rohr gest durch Füllen des Trichters die Flüssigkeit stets genau bis an den des Glasringes zu bringen. Ueber der Flüssigkeit schwebte eine zontale Metallplatte P. Dieselbe wurde von drei 25 cm langen di Glasstäben getragen, welche oben mittelst verstellbarer Schraube einem Messingdreieck hingen. Letzteres konnte durch zwei übe len an einem Gestell geführte dünne Kupferdrähte gehoben und ge werden. Die Metallplatte P war durch einen sehr dünnen Drah einem Sinuselektrometer verbunden. Sie wurde elektrisirt und am S elektrometer ihr Potential abgelesen, während sie so weit (10 cm der Flüssigkeit entfernt war, dass die Influenz auf letztere zu ver lässigen war (V), dann, als sie ihr auf 2,93 mm genähert war, (V_1) letzteren Messungen wurden in bestimmten Zeitintervallen wied und zuletzt die Platte wieder gehoben und aus dem nun beobach Potential der Elektricitätsverlust an die Umgebung, welcher der Zei jeweiligen Ladung proportional genommen wurde, berechnet. Is Potential der Elektricität in der Platte P für sich gleich V, und wir Ausschlag des Sinuselektrometers beim Hinabsenken auf die Flüssi im Verhältniss von $1:1-\alpha$ vermindert, so ist das Potential $V_1 = V(1$ wobei indess eine Aenderung der Vertheilung der Elektricitäten ei Bei einer gutleitenden Flüssigkeit, Wasser, war der Werth V_1/V constant und blieb sich gleich, mochte die Flüssigkeit abgeleitet oder nicht ($\alpha = 1 - V_1/V = 0{,}6088$). Bei Alkohol nahm das P tial V_1 allmählich ab, indess war nach 2 Minuten α ebenso gross w Wasser. Bei anderen Flüssigkeiten war V_1/V z. B. nach der Zeit

t	CS_2	Terpentinöl	Petroleum
0	1	1	1
20″	—	0,8372	0,8548
40″	0,8281	0,8108	0,8364
1′	0,8095	0,7953	0,8220
2	0,7680	0,7643	0,7933
4	0,7081	0,7231	0,7750
10	0,5846	0,6596	0,7064
34	0,4158	0,5444	0,6320
60	0,4045	0,4941	—
80	0,4045	0,4835	0,5972

Im Schwefelkohlenstoff erreicht also allmählich α den Werth wie beim Wasser, bei den anderen Flüssigkeiten ist nach 80 Minuten dieser Punkt noch nicht erreicht.

Wird die Glasplatte p durch eine Zinkplatte ersetzt, die durch einen dünnen Draht zur Erde abgeleitet ist, so nimmt α bei Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl sofort, bei Petroleum in 1 Minute den Werth wie bei Wasser an.

Auch an festen Dielektricis wurden diese Versuche in ganz gleicher 67
Weise angestellt, wobei die Glasplatte p durch eine abgeleitete Metallplatte, die Condensatorplatte, ersetzt wurde, auf welche die dielektrischen Platten gelegt wurden[1]). Die Dicke derselben wurde durch ein Sphärometer bestimmt; ebenso durch ein Mikroskop der Abstand der Collectorplatte von der Metallplatte, als erstere hinuntergelassen war, so dass der Abstand der Collectorplatte von der dielektrischen Platte bekannt war. Für die genauen messenden Versuche wurde später ein Torsionselektrometer nach Kohlrausch durch einen sehr dünnen Golddraht mit der Collectorplatte verbunden. Zuerst wurde ohne das Dielektricum die in einer bestimmten Entfernung über der Condensatorplatte schwebende und mit dem Elektrometer verbundene Collectorplatte P mit dem einen Pol einer andererseits abgeleiteten Meidinger'schen Säule von 12 Elementen verbunden und der dabei erfolgende Ausschlag der Nadel des Elektrometers bestimmt. Sodann wurde die Platte P von der Säule gelöst, gehoben und wieder der Ausschlag bestimmt. Dieselben Versuche wurden bei genau gleicher Entfernung der Platten unter Zwischenbringung einer dielektrischen Platte wiederholt. Im ersten Fall zeigte sich nie eine Aenderung der Ladung mit der Zeit, wohl aber im zweiten. Endlich wurde noch die Collectorplatte allein bei Annäherung an die Condensatorplatte geladen, gehoben und dann mit dem Elektrometer verbunden. Hierdurch erhält man das Verhältniss der Capacitäten des Elektrometers und der Platte P mit ihren Zuleitungen. In ähnlicher Weise wurden die Capacitäten der letzteren im Verhältniss zu der des Elektrometers bestimmt. Sind die Capacitäten der Collectorplatte allein auf diese Weise gemessen, so lässt sich direct das Verhältniss $1/(1-\alpha)$ ableiten, um welches das Potential der Collectorplatte durch Einfluss des Dielektricums verändert wird.

Bei Ebonitplatten von 1,12 bis 15,30 mm Dicke wuchs bei stets gleichem Abstand d der Collectorplatte von denselben (0 mm, 0,294 und 0,588 mm) der Werth α mit der Zeit nach dem Beginn des Versuches immer mehr, so z. B. bei der 15,3 mm dicken Platte, wenn $d = 0,294$ war, in 52 Minuten von 0,4986 bis 0,7062. Indess zeigten die einzelnen Reihen ziemliche, wohl von der Feuchtigkeit abhängige Verschiedenheiten; auch wenn die Platten bis zum Versuche über Phos-

[1]) Wüllner, Wied. Ann. 1, p. 247, 361, 1877*.

orsäureanhydrid getrocknet waren. Bei den verschieden dicken Plat-
n weichen die Werthe d nicht mehr von einander ab, als für dieselbe
atte zu verschiedenen Zeiten. Im Allgemeinen scheint bei dünneren
atten α für die ersten Minuten etwas grösser zu sein ($d = 15,3$ und
54, $\alpha = 0,5468$ und 0,5920 nach 1 Minute). Später wurden die
erthe nahe gleich, wie dies auch der Fall sein muss, da bei hinlänglich
ossen Condensatorplatten die elektrische Scheidungskraft in dem Raum
ischen ihnen von ihrem Abstand unabhängig ist.

Bei wiederholten Versuchen mit derselben (Schwefel-) Platte steigen
e Werthe von α ein wenig; nach längerer Zeit sinken sie wieder auf
ren früheren Werth. Dasselbe tritt noch stärker bei Umkehrung der
atten ein, so dass die Ursache nicht etwa eine rückständige Ladung
. Die Aenderung der Oberflächenleitung konnte ebenfalls nicht der
und sein, da sich die Erscheinung auch bei viel grösseren Platten zeigte.
ch sehr langer Zeit (4 Stunden) nähern sich die Werthe α bei einer
hwefelplatte der Einheit (sie wachsen bis zu 0,9665), ohne sie ganz
erreichen.

Aehnliche Resultate gaben fünf Paraffinplatten von 2,2 bis 13,2 mm
cke. — Schellackplatten (Schellack und venetianischer Terpentin) von
,93 und 13,58 mm Dicke gaben sehr verschiedene Werthe, wohl in
lge ungleicher Zusammensetzung. Bei gefirnissten Spiegelglasplatten
herte sich α schnell dem Werthe Eins.

Ist V die Potentialfunction der Elektricitäten auf einen Punkt im
neren des Dielektricums[1]), λ die Leitungsfähigkeit desselben, ist die
chtigkeit auf den Condensatorplatten ϱ, also auf den Grenzflächen des
elektricums $\varrho\alpha$, und steigt diese Dichtigkeit in der Zeit dt um $\varrho\, d\alpha$,
muss in derselben Zeit durch jede Querschnittseinheit des Dielektri-
ms auch die Elektricitätsquelle $\varrho\, d\alpha$ hindurchgehen. Dieselbe ist aber
gleich gegeben durch $\lambda(dV/dz)dt$, wenn die z-Axe auf den Conden-
orplatten senkrecht steht. Nun ist aber:

$$\frac{dV}{dz} = 4\pi\varrho(1-\alpha) \quad \text{also} \quad \varrho\, d\alpha = 4\pi\varrho\lambda(1-\alpha)\, dt.$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass α nach dem Gesetz einer logarith-
schen Curve bis Eins wächst. Findet dies nicht vollständig statt, son-
rn erreicht α zur Zeit $t = \infty$ nur den Werth ε, so kann man in obi-
r Gleichung statt $1-\alpha$ setzen $1-\alpha-\mu\alpha$, wonach also eine α
oportionale Gegenkraft den Durchgang der Elektricitäten hindert. Ist
die Zeit $t = 0$ der Werth $\alpha = \alpha_0$, dann wird:

$$\log \frac{\varepsilon - \alpha_0}{\varepsilon - \alpha} = ct.$$

[1]) Wüllner, Wied. Ann. 1, p. 247, 361, 1877*.

Die nach dieser Formel berechneten Werthe von α stimmen mit den »eobachteten sehr gut überein. So war z. B., um nur ein Beispiel herausszugreifen, für Paraffin nach:

	1	8	12	20	28	40	60	90 min.
$10^4\alpha$ beob.	4933	5049	5205	5449	5509	5789	6010	6474
$10^4\alpha$ ber.	4943	5109	5198	5369	5532	5756	6085	6490

Beruht die Leitung in den Isolatoren, wie wir angenommen haben, 69
auf einer vorherigen (dielektrischen) Elektrisirung der Molecüle, zwischen denen die Elektricität durch besondere sehr schlecht leitende Zwischenschichten übergeht, so braucht das Wachsen der Elektrisirung der Nichtleiter mit der Zeit nicht der Influenz α_0 im ersten Moment proportional zu sein; beruht sie nur auf einer Bewegung von Theilchen zu Theilchen in einem gleichartigen Medium allein, so muss dies eintreten. In der That findet das erstere statt; die durch $log\,\alpha$ bestimmte Leitungsfähigkeit λ ist bei nahe gleicher Anfangsinfluenz α_0 sehr verschieden vgl. auch §. 64). Die Oberflächenleitung würde gleich im ersten Moment u Tage treten, konnte dies also nicht bewirken. So war z. B. für:

	Paraffin	Ebonit	Schwefel	Schellack I	Schellack II	Glas
$10^4\alpha$	4919	6141	6234	6616	7322	8371
$10^5\lambda$	50	114	193	19	75	1287

Als Dielektricitätsconstanten ergeben sich die Werthe $D = 1/(1-\alpha_0)$, weit sie sich aus diesen Versuchen berechnen lassen:

Paraffin	Ebonit	Schwefel	Schellack I	Schellack II	Glas
1,96	2,56	2,88 bis 3,21	2,95	3,73	6,10 [1]

Dass in der That die dielektrische Polarisation der Theil- 70
ıen und die Leitung der Elektricität zwischen denselben esentlich verschiedene Phänomene sind, ergiebt sich namenth, auch an Krystallen wenn man einmal die dielektrische Polarisation ırch eine Reihenfolge schnell einander folgender entgegengesetzter Inıenzen hervorruft und sodann durch längere gleichgerichtete Influenz r Elektricität Zeit zur Fortführung durch Leitung gewährt.

Derartige Versuche sind von E. Root[2]) angestellt worden. — Um bei die Körper an allen Stellen möglichst gleich starken elektrischen

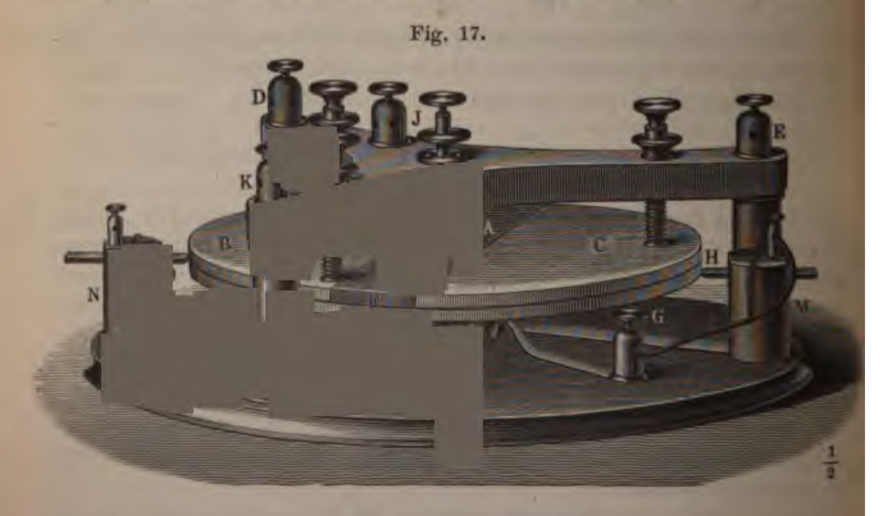
[1]) Die Zeit, welche die dauernde Ladung der Dielectrica braucht, um sich rzustellen und zu verschwinden, dürfte vielleicht bei einem Versuche von ›lici (N. Cimento 16, p. 73, 1876*) ins Spiel kommen. Ueber einer horizonen, um eine verticale Axe drehbaren Glasplatte ist eine Aluminiumnadel ähnh der des Thomson'schen Elektrometers aufgehängt. Wird die Glasplatte Rotation versetzt, so folgt ihr die Nadel in Folge der Luftströmungen um ıige Grade; ist die Nadel aber elektrisirt, so geht sie mit ihr zwei- bis dreiıl im Kreise herum. — [2]) E. Root, Pogg. Ann. 158, p. 1, 425, 1876*.

Kräften auszusetzen, wurde ein Condensator hergestellt, bestehend aus einem vertical gestellten, 4 mm dicken, 3 cm breiten kreisförmigen Rahmen von Hartgummi von 20 cm Durchmesser, der beiderseits von möglichst parallel gestellten Messingplatten geschlossen war. Der Rahmen trägt oben in einer Durchbohrung eine Glasröhre mit einem Torsionskopf, an dem die Körper an einem Coconfaden aufgehängt werden; er hat sodann zwei 18 mm weite durch Glasfenster verschlossene Oeffnungen in dem horizontalen Durchmesser, endlich unten eine durch einen Kautschukstöpsel zu verschliessende Oeffnung zum Einhängen der Körper. Die Messingplatten tragen zwei ihnen conaxiale horizontale Ebonitstäbe, vermittelst deren der Apparat auf Messingsäulen befestigt ist, welche auf einem zu horizontirenden Brett stehen.

Die Platten des Condensators werden mittelst eines aus Platinstiftchen und einer Ebonitplatte hergestellten Inversors (vergl. Thl. I, §. 324), auf dessen Peripherie zwei Stahlrädchen schleifen, abwechselnd mit den beiden Polen einer möglichst constanten Elektricitätsquelle verbunden. In einzelnen Fällen wurden statt der Rädchen auch Nähnadelspitzen der Peripherie genähert.

Ein anderes „Influenzelektrometer", Fig. 17, besteht aus einer horizontalen in der Mitte durchbohrten Glasplatte A von 14 cm Durchmesser, welche an drei Schrauben mit spiraligen Gegenfedern an einem horizontal auf drei Messingsäulen ruhenden Ebonitdreieck hängt. Dieselbe ist

Fig. 17.



unterhalb mit zwei Stanniolbelegungen B und C versehen, welche durch einen 2 cm breiten diametralen und unbelegten Streifen A von einander getrennt und mit Klemmschrauben D und E verbunden sind. Unter der Glasscheibe dreht sich ihr conaxial an einer zwischen der Bodenplatte des Apparates und dem Ebonitdreieck angebrachten, in der Mitte durch Ebo-

mit getheilten Axe eine zweite ganz ebenso auf der oberen Fläche belegte Glasscheibe F. Die eine Belegung ist mit dem oberen, die andere mit dem unteren Theile der Axe und durch diese mit zwei Klemmschrauben J und K verbunden. Die Axe wird durch einen von ihr isolirten Messingring mit Schnurlauf mittelst einer Helmholtz'schen Triebmaschine etwa 80 mal in der Secunde gedreht. Gegen den Ring schleift ein zur Erde abgeleitetes Stahlrädchen L, um die durch die Reibung des Schnurlaufes erzeugten Elektricitäten zu entfernen.

Wurden die Belegungen der oberen Platte mit den Polen einer Säule, die mit den beiden Hälften der Axe verbundenen Klemmschrauben mit den Condensatorplatten in Verbindung gesetzt, so änderte sich, wenn sich die untere Platte je um 180° drehte, so dass ihre Belegungen abwechselnd unter denen der oberen lagen, die Ladung der Condensatorplatten. Lagen die Belegungen der unteren Platten gegen die der oberen um 90° geneigt, so wurden sie durch zwei kleine an den Metallsäulen N und M befestigte Federn H und O, welche gegen Vorsprünge an ihrer Peripherie schleifen, zur Erde abgeleitet.

Ein anderer Commutator bestand aus vier mit Quecksilber gefüllten Gläsern, in die vier an einer Axe mittelst Krummzapfen befestigte Platinspitzen senkrecht und abwechselnd eintauchten.

Als Elektricitätsquelle diente eine Säule von 3×1700 Kupfer-Zink-destillirtes Wasser-Elementen, deren Gläser durch Paraffin von einander isolirt waren, oder auch eine Säule von vielen kleinen Daniell'schen Elementen. Da die Potentialdifferenz an ihren Polen zur Ladung der Condensatorplatten nicht genügte, wurde dieselbe durch einen dem Princip des Füllapparates von Thomson (vgl. Thl. I, §. 190) entsprechenden Apparat gesteigert.

Wurde zwischen die Condensatorplatten eine Kalkspathplatte an einem Coconfaden in verticaler Lage so aufgehängt, dass die in ihr befindliche optische Axe vertical lag, so zeigte sie bei constanter Ladung des Condensators eine mit wachsender Zeit z. B. von 1,577 bis 1,447 abnehmende Schwingungsdauer. Lag die optische Axe horizontal, so betrug dieselbe von 1,425 bis 1,380. Danach ist die Influenz in der Richtung der optischen Axe grösser; die Platte stellt sich demnach bei horizontaler Aufhängung mit der optischen Axe axial. 71

Kehrt man nach einiger Zeit plötzlich die Ladung des Condensators um, so kehren sich auch die Platten um, so dass also eine mit der Zeit wachsende und nach Aufhebung der influenzirenden Kraft kurze Zeit andauernde Ladung der Platten eintritt.

Wird dagegen die Elektrisirung des Condensators immer schneller umgewechselt, so stellt sich die Platte mit ihrer optischen Axe äquatorial, entgegengesetzt der früheren Einstellung. Die Schwingungsdauer der aus ihrer Ruhelage abgelenkten Platte nimmt mit schnelleren Wechseln immer mehr ab, die Kraft der Einstellung bis zu einem Maxi-

um zu, welches schon nach 0,00286 Secunden erreicht ist, so dass in ırzerer Zeit als dieser die dauernde Ladung der Platte sich nicht erklich entwickelt. Wird die Drehung so gesteigert, dass die Commutionen nur 802.10⁻⁷ Secunden in Anspruch nehmen, so bleibt die :hwingungsdauer ungeändert; in der Ruhelage verharrt die Platte un:stört. Demnach ist jene kurze Zeit genügend, um die Platte vorbergehend zu laden.

Hiernach kann man wiederum annehmen, dass die letzt erwähnten ıänomene der dielektrischen Polarisation der Molecüle zuzuschreiben ien, welche in äusserst kurzer Zeit erfolgt; erstere aber der längere ɜit in Anspruch nehmenden Leitung der Platte. Die Richtung der esten Leitung sollte dann auf der der grössten dielektri:hen Polarisation senkrecht stehen[1]).

Bei der geringen Elektrisirung der Krystalle kann man ihre Rückirkung auf die Vertheilung in der Condensatorplatte vernachlässigen. ann ist das Drehungsmoment, welches die Krystalle bei verschiedenen ufhängungen erleiden, so weit die einzelnen Molecüle nicht unter einıder elektrisirend wirken, dem Quadrat der im Condensator aufgehäufn Elektricitätsmenge proportional, das elektrische Moment der Körper so umgekehrt proportional ihrer Schwingungsdauer.

Bei den messenden Versuchen wurden kreisrunde, den optischen Axen ırallel geschliffene Platten von Turmalin, Topas, Quarz, Arragonit und alkspath von 10 bis 11,27 mm Durchmesser und 0,425 bis 1,97 mm icke, biconvexe Linsen aus Arragonit und Kalkspath von 46 mm Krümungsradius und etwa demselben Durchmesser, ferner Kugeln von Quarz 8 mm Durchmesser), Kalkspath, Arragonit und Schwefel (12,2 bis 2,8 mm Durchmesser) verwendet. Die Körper wurden mittelst eines itttröpfchens an dem Coconfaden direct, resp. an einem an denselben ıgehängten 2 mm langen Stückchen Nähnadel befestigt. Die Schwinıngsdauer der Platten wurde mittelst der Spiegelung einer Scala in ɜnselben, die der Kugeln durch Beobachtung eines ihrer Punkte beimmt.

Die Messungen bei Topas und Turmalin sind wegen der Sprünge den Scheiben unzuverlässig; Quarz hat eine für Messungen zu genge Richtkraft; ganz dem entsprechend, dass z. B. für die Fraunofer'sche Linie *E* die Brechungsindices der ordinären und extraordi-

---

[1]) Einen Einwand aus dieser kurzen, zur dielektrischen Polarisation erforder:hen Zeit gegen die den magnetischen Hypothesen nachgebildete Annahme ehbarer elektrischer Molecüle und eine Begründung für die Annahme der :heidung der Fluida in ihnen abzuleiten, scheint nicht wohl statthaft, da auch e magnetischen Molecüle, abgesehen von secundären Wirkungen, sich in einer ımessbar kleinen Zeit einstellen.

nären Strahlen $n_0 = 1{,}5471$ und $n_e = 1{,}5563$ sehr wenig von einander verschieden sind.

In allen anderen Fällen stellte sich diejenige Richtung, in der die optische Elasticität am kleinsten ist, in die axiale Richtung zwischen den Condensatorbelegungen ein, so dass sie also mit der Richtung der grössten dielektrischen Polarisation übereinstimmt.

Nach der Bezeichnung von Maxwell (§. 28) fällt danach die Richtung der kleinsten optischen Elasticität auch mit der der kleinsten elektrischen Elasticität ($p = 4\pi / D$) zusammen.

Berechnet man das Verhältniss der Schwingungsdauern, während die Axe der grössten (x) oder kleinsten Elasticität (z) vertical liegt, mit T_x und T_z, so ist nach der von Maxwell aufgestellten Regel, dass die Dielektricitätsconstante D der Wurzel aus dem Brechungsindex proportional ist, das beobachtete und nach den Brechungsindices bestimmte Verhältniss:

	Arragonit		Kalkspath		Schwefelkryst.
	Platte	Linse	Platte	Linse	
T_z / T_x ber.	1,0882	1,0817	1,0247	1,0330	1,3880—1,1377
beob.	1,3089	1,3412	1,4011	1,4174	1,5133—1,4145

u. s. f. Die Beobachtungen und Berechnungen weichen also sehr stark von einander ab, was auf eine Leitung in den Krystallen geschoben wird.

Mit diesen Versuchen stehen ältere Experimente von Knoblauch[1]) 71
in nahem Zusammenhange, bei denen er ebenfalls die Einstellung von anisotropen Körpern unter Einfluss genäherter elektrischer Körper untersuchte.

Wird ein Cylinder, welcher aus einem aus Glaspulver und Gummiwasser gebildeten und nach einer Richtung zusammengepressten Teige in der Art geschnitten ist, dass die Richtung der Pressung gegen seine Axe normal steht, an einem Coconfaden mit seiner Axe vertical aufgehängt, und nähert man ihm eine geriebene Siegellackstange, so kehrt er derselben die auf der Richtung der Pressung senkrechte Richtung zu. Ebenso stellt er sich mit jener Richtung zwischen den Polplatten des Fechner-Bohnenberger'schen Elektroskops axial. Analog verhalten sich mit Gummi gepresste Pulver von schwefelsaurem Baryt und Kalk, kohlensaurem Kalk und Eisenoxydul, chromsaurem Blei, phosphorsaurem Kalk.

Platten von Schwerspath stellen sich mit der kurzen Diagonale, Gypsplatten mit einer Linie, die von der kurzen Diagonale der durch die Spaltungsrichtungen gebildeten Rhomben nur wenig abweicht, Salpeter, Doppelspath, Spatheisenstein, Arragonit stellen sich mit ihrer

---

1) Knoblauch, Pogg. Ann. 83, p. 289, 1851*.

ystallographischen Axe senkrecht gegen die Verbindunglinie der Pole er äquatorial, Beryll, Turmalin aber axial.

Bei Anwendung dauernder schwacher elektrischer Kräfte findet also r z. B. beim Kalkspath gerade die entgegengesetzte Einstellung statt, e bei Root's Versuchen ebenfalls unter Einfluss andauernder Kräfte; Körper stellen sich wie unter Einfluss der schnell alternirenden Influenz.

Wenn sich die wohl noch weiter auszuführenden Beobachtungen n Root allgemein bestätigen, dass die Richtung der stärksten dielekschen Polarisation in gewissen Krystallen auf der Richtung der besten itungsfähigkeit senkrecht steht, so ist es fraglich, wenn freie Elektrici- auf einen Punkt der Oberfläche der Krystalle gebracht wird, ob diebe überwiegend in der Richtung sich ausbreitet, in welcher die Theilen sich am stärksten polarisiren, oder in der Richtung, in welcher in lge der besten Leitungsfähigkeit die durch Influenz erzeugte entgegensetzte Elektricität ihr am schnellsten zuströmt.

Aus einer bereits einige Jahre vor den übrigen Untersuchungen auf sem Gebiete im Jahre 1849 von mir angestellten Beobachtungsreihe gt [1]), dass in einzelnen Fällen der letztere Einfluss überwiegt.

Setzt man auf eine Fläche eines Krystalls, welche mit Lycopodium er Mennige bestreut ist, senkrecht eine feine Spitze, eine Nähnadel, d theilt derselben durch die Berührung mit dem Knopf einer Leydener sche Elektricität mit, so entfernt sich auf Glas- und Harzflächen das lver von der Spitze nach allen Seiten gleichmässig; eine kreisförmige gur mit strahligen Verästelungen wird freigelegt [2]).

Auf einer natürlichen Gypsplatte ist diese Figur elliptisch, ihre ngsrichtung bildet einen rechten Winkel mit der der Hauptaxe des ystalls parallelen glasigen Spaltungsrichtung.

Diese ungleichartige Verbreitung hängt nicht von der Structur der erfläche ab. Ueberzieht man die Gypsplatte mit Collodium, so zeigt n dieselbe Figur, nur bleibt jetzt das Pulver an der vorhin entssten Stelle haften, wie man beim Umkehren der Platte beobachten nn.

Bei essigsaurem Kalk-Kupferoxyd und Borax ist die Längsaxe der gur senkrecht zur krystallographischen Hauptaxe, bei Arragonit, Bergstall (schwierig zu erhalten), Turmalin, Apatit und Kalkspath (auf n Säulenflächen) parallel zu derselben.

Auf Cölestin und Schwerspath fällt auf einer dem Hauptblätterdurchg entsprechenden Spaltungsfläche die Längsrichtung der Figur mit

---

[1]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 76, p. 404, 1849*. — [2]) Die Figuren direct, die Lichtenberg'schen, durch Bestäuben der Platten nach der Elektritsausströmung aus der Spitze darzustellen, gelingt nur schwer; ebenso bei wendung von negativer Elektricität.

der kleineren Diagonale des durch die beiden anderen Spaltungsrichtungen daselbst gebildeten Parallelogramms zusammen.

Auf Feldspath ist die sehr deutliche elliptische Figur auf den Säulenflächen senkrecht gegen die Hauptaxe verlängert. Auf der schiefen Endfläche ist die Figur etwas in der Richtung ihrer Neigung gegen die Hauptaxe verlängert. Auf Asbest steht die Längsrichtung der Figur senkrecht gegen die Streifungsrichtung. Bei beiden wird beim Zuströmen der Elektricität das Pulver nicht fortgeblasen, sondern haftet beim Umkehren der Krystalle auf der elliptischen elektrisirten Fläche.

Auf Alaun, Flussspath u. s. f. sind die Figuren kreisförmig.

Im Allgemeinen ist also die Ausbreitung der Elektricität am stärksten in der Richtung der krystallographischen Hauptaxe bei Arragonit, Kalkspath, Apatit, Turmalin, am schwächsten bei essigsaurem Kalk-Kupferoxyd, Cölestin, Schwerspath, Gyps, Feldspath, Epidot.

Die erst genannten Körper sind alle optisch negativ, die folgenden, ausser Feldspath, optisch positiv.

Hiernach würde sich im Allgemeinen die Ausbreitung der Elektricität auf den Krystallen in der Richtung am stärksten ausbilden, welche sich bei längerer elektrischer Influenz axial einstellt, in welcher die optische Elasticität am grössten ist und sich das Licht am langsamsten fortpflanzt.

Analoge Resultate hat bald darauf *de Sénarmont*[1]) nach einer 77
anderen Methode erhalten. Er umhüllt die Krystalle mit einem zur Erde abgeleiteten Stanniolblatt, in welches auf der zu untersuchenden, sorgfältig gewaschenen und gereinigten natürlichen Fläche eine kreisförmige Oeffnung geschnitten ist. Die Krystalle werden unter die Glocke der Luftpumpe gebracht. Auf der Mitte der freigebliebenen Fläche ruht ein durch den Tubulus der Glocke hindurchgehender, unten zugespitzter Messingstab. Die im Dunklen erscheinenden Lichtfiguren entsprechen den oben erwähnten Staubfiguren.

Parallel zur Axe ist die Ausbreitung der Figur am grössten bei Idocras (auf Flächen parallel der Axe), Kalkspath, Apatit, Turmalin, Smaragd, Beryll, am kleinsten bei Rutil, Bergkrystall (unsicher).

Bei Topas ist die Ausbreitung am grössten parallel den Kanten der Basis und senkrecht zu der Streifung; bei Schwefelantimon senkrecht zur Höhe des Prismas; bei Arragonit und Seignettesalz parallel der Hauptaxe des rechtwinkligen Prismas. Gyps zeigt das dem oben erwähnten analoge Verhalten, ebenso Feldspath.

In Glimmer ist die Ausbreitung am grössten parallel der Ebene der optischen Axen, in Glauberit in einer auf der Mittellinie der optischen Axen senkrechten Ebene normal zur Ebene der Axen. Die Versuche mit

---

[1]) *de Sénarmont*, Ann. de Chim. et Phys. [3] 28, p. 287, 1850*.

.upfervitriol, Arsenit, zweifach-chromsaurem Kali etc. sind nicht sehr cher.

Im Allgemeinen stimmen also die Resultate von de Sénarmont ıit den meinigen überein.

II. Ladung mit Zufuhr freier Elektricität von aussen.

Die elektrische Polarisation eines Dielektricums, resp. die ihr folgende ıngsame Leitung, kann sich mit einer Ladung desselben mit freier Elek- :icität von aussen her combiniren.

Bringt man z. B. eine an einen Glasstiel befestigte Ebonitplatte in ie Nähe einer, etwa mit dem Conductor einer Elektrisirmaschine verundenen Spitze oder eines Metallkamms, so geht Elektricität zu ihr ber.

In gleicher Weise kann man eine derartige Platte durch Reiben ıit einem passend gewählten Reibzeug laden. Peitscht man z. B. eine 'ei aufgehängte Schellack- oder Ebonitplatte auf ihrer einen Seite mit inem Fuchsschweif oder reibt sie daselbst mit einem wollenen Tuch, so 'ird sie zunächst auf jener Fläche negativ elektrisch. Nähert man sie ıit derselben einem positiv geladenen Elektroskop, so fallen seine Gold- lättchen zusammen.

Hängt man eine solche geriebene Platte in ein geschlossenes, mit inem Elektroskop verbundenes, auf einem isolirenden Gestell stehen- es Blechgefäss ein, so weist das Elektroskop negative Elektricität nach, erade ebenso, wie beim Einhängen der erst erwähnten, direct aus der pitze elektrisirten Platte [1]). Die Elektrisirung durch das Reiben kann lso nicht allein darin bestehen, dass etwa alle Molecüle der geriebeen Platte mit ihren negativen, alle Molecüle des reibenden Körpers mit ıren positiven Polen gegen die Reibungsfläche gerichtet, resp. die neuralen Elektricitäten darin in den entsprechenden Richtungen geschieden 'erden. Vielmehr geht wirklich ein Ueberschuss von negativer Elektriität auf die Platte und von positiver auf den reibenden Körper über [2]).

Nach den Erfahrungen über die Polarisation der Dielektrica durch lektrisirte Körper, welche ihre Oberflächen nicht unmittelbar berühren, :ann man annehmen, dass bei der Elektrisirung der einen Fläche einer .ielektrischen Platte, sei es durch unmittelbares Hinaufbringen von Elekricität, sei es durch Reibung, die Molecüle so polarisirt werden, dass sie

---

[1]) Vgl. Righi, N. Cimento [2] 9, p. 141, 1873.* — [2]) Die gegentheiligen ıngaben, dass hierbei das Dielektricum nur polarisirt sei, sind danach unrich- 'gl. z. B. Cantoni, Rend. Lomb. [2] 2, p. 26, 109, 1869* u. A.).

ler negativen elektrischen Schicht auf der Fläche ihre positiven Enden zu, ihre negativen abkehren.

Die Platte würde also bei obigen Versuchen auf der unmittelbar negativ elektrisirten Vorderfläche und ebenso auf der Hinterfläche negativ geladen sein, nur auf letzterer sehr viel schwächer.

Hierbei verhält sich die auf die Platte gebrachte Elektricität, wie wenn sie allmählich zum Theil in ihr Inneres eindränge, so dass bei oberflächlicher Ableitung der Platte mit einer hinübergeführten Flamme die Oberfläche doch nach einiger Zeit wieder geladen erscheint, die Elektricität aus dem Innern also scheinbar wieder hervortritt. Wir wollen der Kürze halber im Folgenden die Bezeichnung des Eindringens der Elektricität beibehalten und erst später das Wesen dieses Processes näher erörtern.

Ein directer Nachweis dieser Ladung ist bei dünneren Platten mit 81
Schwierigkeiten verknüpft. Die Beobachtung der Anziehung oder Abstossung einer elektrisirten, an einem Seidenfaden oder am Ende eines horizontalen Schellackstäbchens befestigten Kugel giebt stets nur die Resultante der sämmtlichen elektrischen Kräfte an ihrer Stelle an.

Ist die Kugel also z. B. positiv elektrisirt und wird von der Hinterfläche angezogen, so kann dies immer noch zum Theil von der Fernewirkung der vorderen negativ elektrisirten Fläche herrühren [1]). Wird in die Nähe der Hinterfläche die Kugel eines Elektroskops oder ein Probescheibchen gebracht und vorübergehend abgeleitet, so entspricht seine positive Ladung ebenfalls derselben Resultante. Wird das Elektroskop oder das Probescheibchen an die eine oder andere Fläche selbst angelegt und entweder isolirt oder nach vorübergehender Ableitung abgehoben, so ist es fraglich, ob ein directer Uebergang der Elektricität der berührten Stelle auf das Scheibchen oder bei der meist geringen Anzahl von Berührungspunkten nur eine Vertheilung der Elektricitäten in ihnen stattgefunden hat. Ersterer Fall muss bei stärkeren Ladungen und innigerer Berührung, letztere im gegentheiligen Falle eintreten. Hiernach können die Resultate sehr verschieden ausfallen.

Durch die folgende Methode kann man die Ladung einer dielek- 82
trischen Platte ziemlich gut bestimmen. Nähert man dieselbe mit ihrer Vorderseite einem z. B. negativ geladenen Elektroskop und fallen seine Blättchen zusammen, so ist entweder 1) die Platte auf beiden Seiten gleich stark positiv, oder 2) auf der Vorderseite positiv, auf der Hinterfläche a. schwächer positiv oder b. negativ, oder 3) auf der Vorderseite schwach negativ, auf der Hinterseite stark positiv. Kehrt man die dielektrische Platte um, so dass ihre Hinterfläche genau an die Stelle

[1]) Vergl. von Bezold, Pogg. Ann. **143**, p. 57, 1872*.

Vorderfläche kommt, so bleibt im ersten Falle der Ausschlag des ktroskops ungeändert; im zweiten nimmt die Wirkung auf dasselbe oder kehrt sich bei stärkerer negativer Ladung der Hinterfläche um; dritten nimmt die Wirkung zu. Durch Annähern der Platte an das ktroskop, wobei die Wirkung der Hinterfläche gegenüber der Vorderhe stärker hervortritt, kann man zwischen den Fällen 2 a. und b. erscheiden. Im Fall 2 a. nimmt dabei die Wirkung auf das Elektrop zu, im Fall 2 b. ab[1]).

Bei entgegengesetzter Ladung der Platte zeigt sich das entgegenetzte Verhalten.

Zweckmässiger kann man die elektrisirte Platte mit der einen oder anen Seite auf eine lackirte und abgeleitete Metallplatte legen, auf welche ı, wenn die Lackschicht zur Verhinderung des directen Uebergangs Elektricität zwischen der dielektrischen Platte und ihr nicht genügt, Paar ganz niedrige Schellacktropfen aufgeschmolzen hat. Die Elekität der aufliegenden Seite zieht in der Metallplatte die entgegenetzte an, während die gleichnamige zum Boden entweicht. Bei der ssen Nähe heben sich die Wirkungen der entgegengesetzten Elektriten an der Contactstelle auf das auf die freie Fläche der dielektrischen tte gebrachte Prüfungsscheibchen u. s. f. fast auf.

Freilich influenzirt auch die Elektricität der oberen freien Fläche die gegengesetzte auf der unteren Metallplatte; indess bei der grösseren fernung kann letztere weniger auf das Probescheibchen wirken, als ere. Berührt das Scheibchen die freie Fläche innig, und ist die Ladung selben stark, so nimmt es die gleiche Elektricität wie die Fläche an. der Contact wie gewöhnlich weniger innig, die elektrische Ladung iger stark, so vertheilt sich in dem aufgelegten Probescheibchen die ktricität, indem die gleichnamige abgestossen, die ungleichnamige anogen wird. Berührt man es vor dem Abheben vorübergehend, so ist nach demselben entgegengesetzt wie die Fläche des Dielektricums geen.

Sehr zweckmässig kann man sich zur Bestimmung der Ladung des täubens der Flächen mit dem Mennige-Schwefelgemisch bedienen, da der eine oder andere Gemengtheil des Gemisches in unmittelbarer ie an der untersuchten Fläche festgehalten wird, und so gegen ihre wirkung die Influenzwirkungen der entfernteren Elektricitäten meist ücktreten.

Lässt man demnach auf eine auf isolirende Stützen gelegte Ebonittte aus einer Nadel einen positiven Entladungsfunken treten, so erceint beim Bestäuben mit dem Mennige-Schwefelpulver auf der elek-

[1]) Aehnlich auch Righi, Mem. di Bologna [3] 6, p. 87, 1875*; N. Cimento ?, 1876*.

trisirten oberen Fläche ein gelber Stern, auf der unteren ein gelber, etwa dem Stern an Grösse gleicher, am Rande verwaschener Fleck. Befand sich während der Elektrisirung nahe der unteren Fläche eine Spitze oder Flamme, so entsteht auf ihr ein rother verwaschener Fleck. Lag die untere Fläche dabei auf einer abgeleiteten Metallplatte, so ist derselbe scharf begrenzt und von geringerer Ausdehnung als der positive gelbe Stern auf der oberen Fläche [1]).

Bei dem ersten Versuche ist die durch den gelben Fleck nachgewie- 85
sene positive elektrische Wirkung auf der Hinterfläche sowohl von der Influenz der Vorderfläche, wie von der Polarisirung der Theilchen abhängig. Bei dem zweiten wird durch die Elektricitäten auf beiden Flächen die Elektricität der Spitze oder Flamme vertheilt; bei der grossen Dichtigkeit der in der Spitze aufgehäuften negativen Elektricität und der innigen Berührung der Hinterfläche mit der Flamme geht dieselbe auf die Fläche über, während die positive abgeleitet wird; die Ebonitplatte ist jetzt auf der Vorderfläche positiv, auf der Hinterfläche negativ geladen. Bei dem Auflegen der Platte auf eine Metallscheibe ist es wiederum fraglich, ob die Berührung zwischen beiden so innig, die in der Metallscheibe vertheilte negative Elektricität so dicht ist, dass nach Ableitung der sie anziehenden positiven Elektricität derselben die positive Elektricität der dielektrischen Platte sie hinlänglich stark zu sich hinzieht, um einen Uebergang zur Platte, eventuell unter Funkenentladung, zu bewirken. Ist dies der Fall, so wird letztere, wie bei dem letzt erwähnten Versuch, auf der Hinterfläche ebenfalls negativ; im gegentheiligen Fall erweist sich nur die Metallscheibe nach dem Abheben negativ, die Ebonitplatte hat ihre frühere Ladung behalten.

Ganz ähnlich verhält es sich, wenn man auf eine dielektrische Platte 86
eine z. B. positiv elektrisirte Metallplatte legt. Ist die Ladung so schwach, dass dieselbe die zwischen den beiden Platten befindliche Luftschicht nicht zu durchbrechen vermag, so erweist sich die Metallplatte beim Abheben unverändert positiv. Hat man sie vor dem Abheben vorübergehend abgeleitet, so ist sie unelektrisch. — War die Ladung aber stärker, so dass Elektricität zum Dielektricum überging, eventuell bis zu einer gewissen Tiefe in dasselbe eindrang, so erweist sich die Metallplatte beim Abheben schwächer positiv geladen. Wird sie vor demselben vorübergehend abgeleitet, so entzieht man ihr die positive Ladung und unter Entweichen weiterer positiver Elektricität kann durch die positive Elektricität des Dielektricums negative Elektricität auf ihr gebunden werden, bis das Potential in der Metallplatte Null ist. Diese negative Elektricität kann dann ein zu geringes Potential besitzen, um sich mit der posi-

---

1) Vgl. v. Bezold, l. c.

en des Dielektricums zu verbinden. Beim Abheben erscheint die Platte gativ, also entgegengesetzt geladen, wie ursprünglich [1]). Wird die lektrische Platte unterhalb mit einer abgeleiteten Metallplatte versehen, der negative Elektricität vertheilt wird, so kann dieselbe durch ihre ziehung den ersten Uebergang der positiven Elektricität von der obe- . Platte zum Dielektricum wesentlich befördern.

Dieselben Erscheinungen wie beim directen Hinaufbringen von Elek- :ität u. s. f. treten auf, wenn eine dielektrische Platte, eine Schellack- er Ebonitscheibe auf der einen Seite durch Reibung, z. B. negativ ktrisirt wird [2]). Beim Bestäuben mit Mennige-Schwefelpulver erwei- . sich beide Flächen negativ, auf der Vorderfläche zeigen sich dabei ıfig rothe Streifen in der Richtung der Reibung, welche in Folge · Influenz auf die weniger stark elektrisirten Nachbarstellen mit gelben ecken untermischt wird. — Nähert man der nicht geriebenen Hinter- :he eine abgeleitete Metallspitze oder eine Flamme, so sammelt sich den Stellen der Hinterfläche, auf welche die positive Elektricität am rksten übergegangen ist, der gelbe Schwefel; umgeben von einem hen Grunde, entsprechend den Stellen, an denen die Influenz der Vor- :fläche überwiegt. Ist letztere Influenz im Verhältnisse z. B. zu den s der Spitze übergegangenen Mengen erst bei weiterer Entfernung der itze bedeutend, so kann sie die Wirkung der letzteren compensiren, : betreffenden Stellen erscheinen dann nicht mehr gelb, sondern schwarz f rothem Grunde.

Legt man die geriebene (negativ-elektrische) Platte auf eine Metall- eibe, so ist wiederum zu untersuchen, ob die Platte schwach oder stark ktrisirt, die Berührung mit der Metallscheibe nur in wenigen Punkten er sehr innig ist, also ein directer Uebergang der Elektricität durch : Contactpunkte oder die dünne Zwischenschicht der Luft schwerer oder chter stattfindet.

Ist die dielektrische Platte nur schwach elektrisirt und legt n sie mit der nicht geriebenen Hinterfläche auf eine auf Glas- er Schellackstützen aufgelegte oder zur Erde abgeleitete Metallplatte, : sie nicht allzu innig berührt, so findet ein Uebergang der in letzte- · influenzirten positiven Elekricität auf die dielektrische Platte kaum tt. Die Platte zeigt nach dem Abheben von der Metallscheibe das ihere Verhalten.

---

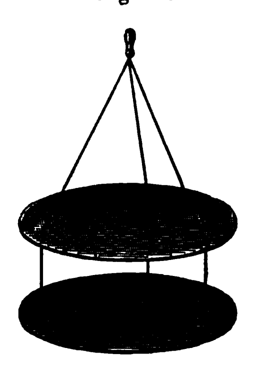
[1]) Vergleiche übrigens auch Neyreneuf, Ann. de Chim. et Phys. [5] 5, 356, 1875* u. §. 100, auch Crahay Institut 7, p. 409, 1839* u. Cantoni, nd. Lomb. [2] 7, p. 263, 1874*, 8, p. 974, 1875*; Nuovo Cimento 15, p. 71, '6*. — [2]) Siehe Riess, Berl. Monatsber. 1867, p. 486*; Abh. 2, p. 1*. Aehn- ıe Betrachtungen wie die folgenden u. A. auch von Righi, l. c.

Ist die Metallplatte isolirt, so ist sie nach dem Abheben unelektsch; wird sie vor demselben vorübergehend abgeleitet, so erweist sie :h nach demselben positiv.

Ruht die schwach geriebene dielektrische Platte wie vorher mit 89
rer Hinterfläche auf einer abgeleiteten Metallplatte oder einer Queck-lberfläche, „dem Teller", und legt man auf die geriebene Vorderfläche ne zweite an einem Glasstab befestigte, sie nicht innig berührende Me-illplatte, „den Deckel", so geht die negative Elektricität der Vorder-äche des Dielektricums noch schwieriger auf den Deckel über, da sie on der auf der unteren Metallplatte influenzirten positiven Elektricität ngezogen wird. Jene negative Elektricität der Vorderfläche wirkt auf len Deckel wegen ihrer grossen Nähe stärker influenzirend als die ihr ntsprechende schwächere influenzirte positive auf der unteren Metall-)latte; die positive Elektricität des Metalldeckels wird nach der der nega-iven Vorderfläche des Deckels zugekehrten Seite hingezogen, die nega-ive des Deckels vertheilt sich über seine übrige Oberfläche. Bringt man n seine Nähe einen abgeleiteten Metallstab, einen Finger, den Knopf ines Elektroskops, so springt zu ihnen ein Funken negativer Elektricität .ber, wie man sich an der Ladung des Elektroskops überzeugen kann. lebt man den Metalldeckel nach vorübergehender Ableitung ab, so giebt r bei der Berührung einen neuen Funken und ladet ein herangebrachtes lektroskop positiv.

Man kann diese Vertheilung nachweisen, indem man ein System 90
)n zweien, durch Seidenfäden mit einander verbundenen parallelen, :eisförmigen Metallplatten, welche an einem Glasstab oder an Seidenfäden hängen, auf die negative Oberfläche der elektrisirten Platte legt, so dass beide Metallplatten einander berühren. Hebt man das System von der dielektrischen Platte ab, so erweist sich am Elektroskop die obere Metallplatte negativ, die untere positiv elektrisch. Berührt man das System vor dem Abheben vorübergehend, so sind nach demselben beide Metallplatten positiv geladen.

Fig. 18.



Die abwechselnden Vertheilungen der Elektricitäten des Deckels lassen sich auch sehr gut zeigen, wenn man ein oben abgeleitetes elektrisches Ei oder eine ebenso abgelei-)te Geissler'sche Röhre auf denselben setzt. Wird der Deckel auf die .ektrisirte dielektrische Platte gelegt, so erscheint an der unteren Kugel es Eies das blaue, den Austritt der negativen Elektricität anzeigende limmlicht. Wird der Deckel mit dem Ei abgehoben, so erscheint es

an der oberen Kugel. — Aehnlich lässt sich die Elektricitätsverthe am Teller beim Reiben der auf demselben liegenden dielektrischen I zeigen, wenn man ihn unter Zwischenschaltung des Eies oder der G ler'schen Röhre zur Erde ableitet [1]).

91 Legt man die schwach elektrisirte geriebene Platte mit der Vor fläche auf eine abgeleitete Metallplatte und setzt den Deckel au Hinterfläche, so erweist er sich auch nach vorübergehender Ablei nach dem Abheben kaum elektrisch, da nun die Fernewirkung der r tiven Elektricität der geriebenen Vorderfläche durch die der dicht neben liegenden positiven, in der Metallplatte influenzirten fast v compensirt wird. Je weiter die untere Metallplatte von der Vorderfl entfernt wird, desto stärker tritt die influenzirende Wirkung der le ren auf den Deckel hervor.

92 Ist die Vorderfläche der dielektrischen Platte sehr stark, negativ elektrisirt, so treten etwas andere Verhältnisse ein.

Ein an dieselbe herangebrachtes Elektroskop ladet sich durch di Mittheilung der dort relativ sehr dichten Elektricität negativ. Au Hinterfläche wird es ebenfalls negativ [2]), da auch von ihm positive E tricität auf die Hinterfläche in Folge der starken Anziehung über

Legt man die geriebene Platte mit der Vorderfläche auf eine geleitete Metallplatte, so wird die Elektricität je nach der Innigkeit Berührung und Stärke der Ladung mehr oder weniger von ihr abg tet. Die Hinterfläche zeigt sich mittelst eines Probescheibchens sprechend dem früheren schwächer, aber gleichnamig elektrisch wie Vorderfläche. — Legt man die geriebene Platte mit der Hinterflä auf eine abgeleitete Metallplatte, so tritt jetzt ebenfalls aus dieser, eb wie aus einer genäherten Flamme oder Spitze, die von der Elektri der Vorderfläche angezogene positive Elektricität auf die Hinterfl über. In einer mit einem Elektroskop verbundenen Blechbüchse zeigt Platte jetzt um so weniger freie Elektricität, je inniger die Berühr der Hinterfläche mit der Metallplatte oder Spitze resp. Flamme war, je mehr Punkte derselben von der aus der Spitze strömenden Elektri getroffen waren [3]). Wird die Platte wieder mit der Vorderfläche auf abgeleitete Metallplatte gelegt, durch deren positive Influenzelektri die Fernewirkung der negativen auf jener Vorderfläche compensirt v so erscheinen auf der Hinterfläche beim Bestäuben mit Mennige-Schw pulver sehr deutlich die positiven gelben Sterne [4]).

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. 99, p. 176, 1856*. — [2]) Vergleiche Ri Berliner Monatsbericht 1867, p. 486*; Abhandlungen 2, p. 19*; Pogg. 131, p. 215*; siehe hierüber auch Cantoni, Rend. Lomb. [2] 7, 263, 1875 [3]) Righi, N. Cimento [2] 9, 141, 1873*. — [4]) Aehnliche Versuche b von Aepinus (Receuil de diff. Mém. sur la tourmaline. Petersbourg

93 Lässt man die dielektrische Platte mit der positiv-elektrischen Hinterfläche auf der abgeleiteten Metallplatte liegen, so wird wie vorher, als kein Uebergang der Elektricität stattfand, indess noch energischer, die negative Elektricität der Vorderfläche von der positiven Elektricität der Hinterfläche gegen das Innere gezogen. Legt man den am Glasstiel befestigten Metalldeckel auf die Vorderfläche, so findet deshalb auch hier viel schwerer ein Uebergang der negativen Elektricität der letzteren auf ersteren statt, als vorher ein Uebergang von positiver Elektricität von der unteren Platte zur Hinterfläche. Die Verhältnisse sind jetzt ganz dieselben, wie früher, als die Elektricität von der unteren Metallplatte nicht auf die dielektrische Platte übertrat [1]).

Kehrt man die geriebene Platte um und legt sie mit der Vorderfläche auf die untere Metallplatte, den Deckel aber auf die positiv geladene Hinterfläche, so wird nunmehr im Deckel die negative Elektricität von letzterer angezogen; die positive des Deckels lässt sich ableiten oder auf ein Elektroskop übertragen. Hebt man den Deckel nach der vorübergehenden Ableitung ab, so ist er negativ geladen; also gerade umgekehrt, wie vorher beim Aufsetzen auf die Vorderfläche. Wird nach wiederholten Umkehrungen die dielektrische Platte in die Blechbüchse mit dem Elektroskop gebracht, so giebt dasselbe keinen Ausschlag; die Platte hat auf beiden Seiten gleich viel positive und negative Elektricität.

Ueberlässt man eine auf der Vorderfläche geriebene Platte sich selbst, so kann auch durch die influenzirende Wirkung ihrer Elektricität sich die auf der Hinterfläche condensirte Oberflächenschicht allmählich entgegengesetzt laden, indem sich die gleichnamige Elektricität von ihr in die Luft zerstreut [2]).

94 Wird die dielektrische Platte auf der Vorderfläche gerieben, während sie auf einer abgeleiteten Metallplatte mit der Hinterfläche aufliegt, so ladet sich die Vorderfläche noch stärker, da nun nicht allein durch die dielektrisch polarisirten Theilchen, sondern auch durch

---

p. 52 ff.), der eine biconvexe Glaslinse einerseits mit dem Finger berührte, andererseits mit Tuch rieb, und sie an den beiden Flächen positiv und negativ elektrisirt fand. Bei analogen Versuchen, als die geriebene Seite der Glaslinse mattgeschliffen wurde oder Platten von Bernstein, Siegellack, Schwefel gerieben wurden, trat die entgegengesetzte Ladung ein. Wurden die Körper beim Reiben frei gehalten, so erwiesen sie sich auf beiden Seiten gleichnamig elektrisch. Aehnliche Versuche an geriebenen, auf Metallplatten gelegten Glasplatten, wobei die Elektricitätsarten mittelst des Probescheibchens bestimmt wurden; s. Riess, l. c.

[1]) Nur wenn der Deckel die Vorderfläche der geriebenen Platte relativ innig berührt und die letztere relativ gut leitet, so dass der Vorderfläche beim Auflegen des Deckels mehr Elektricität aus dem Innern zuströmt, kann sich derselbe direct durch Uebergang von Elektricität aus der Vorderfläche mit der ihr gleichnamigen Elektricität laden, wie dies z. B. Wüllner (Pogg. Ann. **153**, p. 22, 1874) an einem Condensator aus Glasplatten beobachtet hat. — Eine ähnliche Theorie siehe auch Villari, N. Cimento [3] **10**, p. 69, 1881*; Beibl. **6**, p. 69*. — [2]) Buff, Lieb. Ann. **41**, p. 129, 1842.

die an der Hinterfläche vertheilte positive Elektricität sofort ein weiteres Eindringen der auf der Oberfläche erregten negativen Elektricitäten in das Innere des Dielektricums erzielt wird. Legt man den isolirten Deckel auf die geriebene Platte, so vertheilen sich wieder in ihm die Elektricitäten wie oben angegeben.

Der derartigen Wirkung des Apparates ist eine Grenze gesetzt, wenn die Ladung der Vorderfläche so stark ist, dass direct negative Elektricität von ihr auf den Deckel übergeht. Indess wird der Ueberschuss der Ladung meist schon bei der ersten Ableitung des Deckels fortgeführt.

Wendet man statt der Schellack- oder Ebonitplatten andere Platten (z. B. Glasplatten) an, welche durch Reibung mit den angewandten Reibzeugen (z. B. amalgamirtem Leder) positiv elektrisch werden, so erhält man die entsprechenden Resultate, nur mit den entgegengesetzten Elektricitäten.

95 Die auf der Metallplatte liegenden und dabei auf der freien Vorderfläche geriebenen dielectrischen Platten behalten ihre Ladung in Folge des tieferen Eindringens der Elektricitäten sehr lange bei. Man kann während langer Zeit wiederholt den Deckel in der oben angegebenen Weise laden [1]).

Für praktische Zwecke hat zuerst Volta [2]) diese Eigenschaft der Dielektrica bei dem Elektrophor verwerthet. Derselbe wird gewöhn-

Fig. 19.



lich aus einer flachen kreisförmigen Metallschüssel, einem kreisförmigen Blech *a* mit aufgeworfenen Rändern von etwa 20 bis 40 cm Durchmesser, der Bodenplatte oder dem Teller oder der Form hergestellt, in welche eine geschmolzene Harzmasse, z. B. ein Gemisch von gleichen Theilen an Colophonium und schwarzem Pech, eingegossen wird. Zur Entfernung von Blasen wird nach dem Eingiessen ein heisses Blech

---

1) Bereits im Jahre 1762 hatte Wilcke (Abh. d. schwed. Akad., deutsch v. Kastner, p. 271*) gezeigt, dass eine elektrisirte Glastafel viele Tage lang bewegliche Metallbelegungen elektrisiren konnte, welche an ihre beiden Seiten angelegt wurden. — 2) Volta, Collezione delle Opere 1 (1), p. 108*.

über die Masse gehalten [1]). Auf die erkaltete Masse, den Kuchen, setzt man den etwa 2 bis 4 cm im Durchmesser kleineren Deckel oder Schild, der entweder aus einer an einem Glasstiel oder an Seidenschnüren befestigten Metallplatte mit abgerundeten Rändern oder bei grösseren Elektrophoren aus einer Blechtrommel, resp. einem mit Stanniol bekleideten, an allen Rändern abgerundeten Brett von etwa 1 cm Dicke hergestellt wird. Bei der Erregung wird der Kuchen mit einem entfetteten Fuchsschweif gepeitscht. Häufig klebt man von der einen Seite des Tellers ausgehend einen schmalen Stanniolstreifen radial auf den Kuchen, der bis unter den Rand des Deckels reicht. Man braucht dann den Deckel vor dem Abheben von dem gepeitschten Kuchen nicht erst jedesmal ableitend zu berühren; da durch den Stanniolstreifen die negative Elektricität zur Erde entweicht.

Neuerdings bedient man sich gewöhnlich an Stelle des Harzkuchens 96
einer Ebonitplatte, die auf den Teller, ein Metallblech gelegt wird, und mit der man die in dem vorigen Paragraphen angeführten Versuche ebenfalls anstellen kann.

Reibt man eine Ebonitscheibe auf der einen Seite mit einem Fuchsschweif, auf der anderen mit Leder, welches mit Musivgold bestrichen ist, so wird sie auf der ersten Seite negativ, auf der anderen positiv. Als Elektrophorkuchen benutzt, giebt sie so längere Funken [2]).

Die Dichtigkeit der Elektricitätsanhäufung im Elektrophor ergiebt 97
sich aus folgender Betrachtung von v. Bezold [3]), wenn man den Einfluss der dielektrischen Polarisation nicht besonders ins Auge fasst. Der Elektrophor sei unendlich gross; seine Flächen stehen senkrecht auf der Z-Axe eines Coordinatensystems. Die obere Fläche der Bodenplatte, die Unter- und Vorderfläche des Dielektricums und die untere Fläche des Deckels, welche sich einander nahe liegen mögen, Fig. 20 (a. f. S.), seien mit S_1, S_2, S_3, S_4, die Dichtigkeiten der daselbst vertheilten Elektricitäten mit ϱ_1, ϱ_2, ϱ_3, ϱ_4, die Abstände der Ebenen mit δ_1, δ_2, δ_3 bezeichnet.

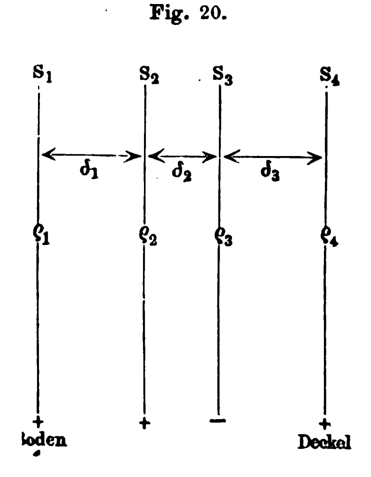
Ist V die Potentialfunction der Elektricitäten der Ebenen auf ein äusseres Theilchen, so reducirt sich im vorliegenden Fall die Gleichung $\Delta^2 V = 0$ auf $\partial^2 V / \partial z^2 = 0$, woraus folgt $V = Cz + C_1$, wo C und C_1 Constante sind, z aber von S_1 aus gezählt wird. Die auf der Fläche S_3 geriebene dielektrische Platte sei auf die abgeleitete Bodenplatte ge-

---

1) Zur Herstellung der Kuchen sind noch viele andere Vorschriften gegeben. So mischte Volta selbst 3 Thle. Terpentin, 2 Colophonium, 1 Wachs. Die Anfertigung sehr grosser Elektrophore (von 7 Fuss pro Durchmesser nach Lichtenberg, von etwa 7 Fuss $9\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser nach Eberle gehört früheren Zeiten an). — 2) Schlosser, Pogg. Ann. **160**, p. 335, 1877*. — 3) v. Bezold, Pogg. Ann. **143**, p. 52, 1871*; ähnlich auch Moser, Wien. Ber. [2] **83** 1881*; Phil. Mag. [5] **12**, p. 130, 1881*; Beibl. **5**, p. 675*.

;; dann wird in dieser entgegengesetzte Elektricität von nahe dersel- Dichtigkeit ϱ_3, wie in S_3, durch Influenz angehäuft. Von dieser Elek- ität gehe ein Theil auf die untere Fläche S_2 über, so dass die Dich- :eit in $S_2 : \varrho_2 = \varepsilon \varrho_3$ dauernd bleibe, wo $\varepsilon < 1$.

Fig. 20.



Wird nun auch der Deckel hinaufgelegt und abgeleitet, so muss sowohl in ihm wie in der Bodenplatte die Potentialfunction sämmtlicher auf den übrigen Flächen aufgehäuften Elektricitäten gleich Null, also auch $C_1 = 0$ sein.

Zugleich muss $\varrho_1 + \varrho_2 + \varrho_3 + \varrho_4 = 0$ sein, da der Elektrophor nach aussen in keiner Entfernung eine Wirkung ausübt. Daraus folgt:

$$\varrho_1 = \varrho_3 \frac{\varepsilon \delta_2 - (1 - \varepsilon)\delta_3}{\delta_1 + \delta_2 + \delta_3};$$

$$\varrho_4 = - \varrho_3 \frac{\delta_2 + (1 - \varepsilon)\delta_1}{\delta_1 + \delta_2 + \delta_3}.$$

Aendert man die Entfernung δ_1, so bleibt, da $\varepsilon < 1$ ist, ϱ_4 stets gleichem Vorzeichen; der Deckel ist stets der Oberfläche des Kuchens ;egengesetzt geladen. Lässt man aber die Entfernung δ_3 des Deckels ı Kuchen wachsen, so ist die Elektricität ϱ_1 der Bodenplatte der der rfläche des Kuchens (ϱ_3) gleichnamig, bis $\delta_3 = \delta_2 . \varepsilon/(1 - \varepsilon)$ wird. weiteren Wachsen von δ_3 kehrt sich das Vorzeichen um, die Ladung S_1 wird entgegengesetzt.

Wendet man den Kuchen um und legt ihn mit der geriebenen Fläche den Teller und den Deckel darauf, so kann man bei Abheben der enplatte in dem jedesmal abgeleiteten Deckel dieselben Resultate er- .en, wie vorher; die Elektricität im Deckel ist bei geringer Entferg des Tellers und Kuchens der der geriebenen Fläche gleichnamig; grosser ungleichnamig [1]).

Statt direct durch Mittheilung oder Reibung kann man die eine :he einer dielektrischen Platte in etwas complicirterer Weise auch Hülfe der Influenz laden.

So befestigte z. B. Riess [2]) eine $5^3/_4$ Linien dicke, 4 Zoll 7 Linien ısse kreisrunde Paraffinplatte, resp. eine Platte aus Schellack, Gutta- :ha, Schwefel, Glas an einem drehbaren Arm, brachte sie so zwischen

---

[1]) Andere ältere Theorien des Elektrophors: Munk of Rosenschöld, g. Ann. 69, p. 44, 223, 1846* u. A. — [2]) Riess, Berl. Akad. Ber. 1867, 83*; Abh. 2, p. 19*.

eine durch Reiben negativ elektrische, etwas grössere ($6^3/_4 \times 5^3/_4$ Zoll) Ebonitplatte, welcher sie ihre Vorderfläche zukehrte, und einen auf einem isolirenden Fuss stehenden Conductor, welcher aus einem horizontalen Metallstab bestand, der am einen Ende einen gegen seine Richtung senkrechten Metallkamm, am anderen eine Kugel trug. Der Metallkamm war von der Hinterfläche der dielektrischen Platte etwa 2 Linien entfernt. Hierbei wird sowohl die Paraffinplatte dielektrisch polarisirt, so dass ihre Molecüle die positiven Pole der influenzirenden negativen Ebonitplatte zukehren, als auch der Conductor, aus dessen Spitzen positive Elektricität auf die Hinterfläche der Paraffinplatte überströmt, während er sich selbst negativ ladet. Die Platte ist also völlig in demselben Zustand, wie wenn sie auf der Hinterfläche durch Reiben oder durch directe Berührung mit einem elektrischen Körper positiv geladen worden wäre; sie erweist sich beim Auflegen auf abgeleitete Metallplatten, die sie aber nicht zu innig berühren, also ihre Elektricitäten nur anziehen, bei Untersuchung mit einem ähnlich aufgelegten und vorübergehend abgeleiteten Probescheibchen auf der Hinterfläche stark, auf der Vorderfläche schwach positiv u. s. f. Wird der Conductor abgeleitet, so kann die positive Ladung der Hinterfläche noch stärker steigen.

War der Conductor isolirt und verweilte die Paraffinplatte längere 99
Zeit (fünf Minuten) zwischen der Ebonitplatte und dem Metallkamm, so erwies sie sich auf der Vorderfläche stark positiv, auf der Hinterfläche negativ. — Bei Isolation des Conductors tritt hier bei hinlänglicher Ladung desselben eine Grenze des Uebergangs der positiven Elektricität von ihm auf die Hinterfläche der Paraffinplatte ein. Leitet die Paraffinplatte durch ihre Masse oder über ihre Oberfläche die positive Elektricität der Hinterfläche langsam bis zur Vorderfläche, so kann auch die negative Elektricität des Conductors zur Hinterfläche übertreten [1]).

Wird die Paraffinscheibe auf der Hinterfläche mit einer Stanniolscheibe bekleidet und dann mit der Vorderfläche der elektrischen Ebonitplatte genähert, die Stanniolfläche vorübergehend abgeleitet, die Ebonitplatte entfernt und nochmals die Stanniolplatte abgeleitet, so erweist sich die Vorderfläche durch Prüfung mit einem Probescheibchen positiv, die Stanniolfläche unelektrisch. Wird die Stanniolfläche bis nach der Entfernung der Ebonitplatte abgeleitet und dann erst die Platte untersucht, was direct durch Berührung der Flächen mit einem mit einem Goldblattelektroskop verbundenen Drahtringe geschehen könnte, so sind beide Flächen stark positiv. Beim ersten Versuche ist wiederum dieselbe

---

[1]) Nach Riess sollte sich die endgültige Ladung des Nichtleiters an seinen beiden Flächen durch die Influenz langsamer herstellen, als im Leiter, so dass zuerst die von letzterem auf die Hinterfläche des Nichtleiters übergehende Elektricität, dann später die durch erstere daselbst erzeugte überwöge. Nach den neueren Erfahrungen bildet sich indess die dielektrische Polarisation sofort.

uenz vor sich gegangen, wie vorher; die Paraffinplatte ist durch ektrische Polarisation vorn positiv, hinten negativ, die abgeleitete nniolplatte ebenso durch Influenz auf ihre Masse. Wird die Stanniol- te vorübergehend abgeleitet, so entweicht die negative Elektricität, positive verweilt in ihr in grösserer Menge. Wird dann die Stanniol- te nach Entfernung der Ebonitplatte nochmals abgeleitet, so bleibt so viel positive Elektricität in ihr, wie durch die negative auf der terfläche des Dielektricums festgehalten wird, die Stanniolplatte er- eint nach Fortnahme der Ableitung unelektrisch. — Bei dem zweiten suche können sich wegen der dauernden Ableitung der negativen Elek- it der Stanniolplatte grössere Quantitäten positiver Elektricität an der nzfläche des Stanniols und Dielektricums ansammeln, resp. in letzte- eindringen, wodurch die Theilchen noch stärker polarisirt erscheinen. ist die Platte beiderseits positiv elektrisirt.

Ganz ebenso wie eine abgeleitete Metallplatte oder ein Spitzencon- tor wirkt eine Flamme, welche direct als leitender Körper anzusehen Wird zwischen einer solchen und einer geriebenen Guttaperchascheibe Schellack- oder Schwefelplatte durchgezogen, so erweist sie sich auf vorderen[1]) und hinteren Fläche[2]) dem influenzirenden Körper ent- engesetzt geladen.

Wird dann nach Entfernung der Guttaperchascheibe die vorder che der Platte mit der Flamme bespült, so bleibt sie elektrisch; wird lie hintere Fläche, so wird die Platte unelektrisch, da im letzteren l die von der Flamme auf sie übergegangene, der influenzirenden ktricität ungleichnamige Elektricität entfernt wird, welche die Mole- auch nach der Entfernung des influenzirenden Körpers in ihrer Lage hielt.

Eine andere Auffassung der Erregung des Elektrophors, als die ier durchgeführte, ist von Riess[3]) gegeben. Die negative Elektricität geriebenen Vorderfläche vertheilt nach ihm in den unteren Theilen Kuchens die Elektricitäten, die positive desselben geht in das Innere Kuchens, die negative auf die untere Fläche. Daher erweist sich ohl die obere wie die untere Fläche eines solchen Kuchens (einer auf oberen Fläche mit Pelz geriebenen, $4^{7}/_{8}$ Linien dicken Schellack- eibe von $5^{5}/_{6}$ Zoll Durchmesser) an einem Säulenelektroskop negativ, Verhalten, welches von anderen Physikern aus der Durchwirkung der ativen Elektricität auf der oberen Fläche durch den Kuchen hindurch l die dielektrische Polarisation auf das Elektroskop erklärt wird. Wird Kuchen auf den Teller gelegt, so geht die negative Elektricität sei-

[1]) Riess, Pogg. Ann. 92, p. 349, 1854*; Abh. 1, p. 26*; auch Buff, Lieb. ı. 41, p. 129, 1842*. — [2]) Faraday, Phil. Mag. 11, p. 1, 1856*. — [3]) Riess, bungselektr. u. a. a. O.

ner unteren Fläche auf ihn über; der Kuchen hat nur noch oben negative, unten positive Elektricität. Der Teller ist in Folge der Wirkung der letzteren und der stärkeren oberen negativen Elektricität unelektrisch. Wird aber die negative Elektricität an der oberen Fläche des Kuchens durch Annähern einer Flamme geschwächt, so erweist sich die untere Fläche positiv, die obere unelektrisch. Wird nun die positive Elektricität unten theilweise durch eine Flamme fortgenommen, so ist die obere Fläche wieder negativ u. s. f. So kann der Elektrophor durch abwechselnde Entnahme der entgegengesetzten Elektricitäten entladen werden.

Ebenso soll bei zwei auf einander gelegten Platten die der elektrisirten Vorderfläche der ersten gleichnamig-elektrische Vorderfläche der zweiten ihre Elektricität in Folge des Funkenüberganges nicht durch Influenz durch die erste, sondern durch Uebergang der zuerst gleichnamigen Elektricität der Hinterfläche der ersten Platte erhalten [1]).

Indess würde doch, wenn die der negativen Elektricität der geriebenen Vorderfläche gleichnamige Elektricität der Hinterfläche durch eine aufgelegte Metallplatte, eine Flamme oder dergleichen abgeleitet würde, die nach **Riess** in der Mitte befindliche ungleichnamige positive sich viel eher zu der negativen der Vorderfläche, von der sie angezogen wurde, hinbegeben, als zur Hinterfläche. Die letztere würde unelektrisch werden, statt sich positiv zu laden, falls die Elektricitäten in der Platte relativ leicht beweglich wären und sich schnell ausglichen. Findet diese Bewegung nicht so leicht statt, so müsste jedenfalls bei Ableitung der Elektricität der Vorderfläche durch eine Flamme u. s. f. die Hinterfläche eine Zeit lang negativ geladen bleiben. Die Platte ist aber nun an beiden Seiten unelektrisch [2]).

Wird eine Reihe von Glimmer- [3]) oder dünnen Glasplatten auf ein- 102
ander gelegt und die oberste durch Reibung oder auf andere Weise z. B. positiv elektrisirt, so erhalten die ihr zugekehrten Flächen aller Platten die gleichnamige, die ihr abgekehrten die entgegengesetzte Elektricität, wodurch die Platten stärker an einander haften [4]). Bringt man die Platten-

---

[1]) Eine ähnliche Theorie ist von **Govi** (N. Cimento [3] **10**, p. 63, 1881*; Beibl. **6**, p. 113*) aufgestellt worden. — [2]) Vgl. auch noch einen Versuch von **Schwedoff** (Pogg. Ann. **144**, p. 597, 1875*). Eine Glasscheibe, welche zwischen einem auf eine Glasplatte geklebten geladenen Papierstreifen und einem abgeleiteten Metallkamm rotirt, ladet sich auf ihrer letzterem zugekehrten Vorderfläche durch Influenz z. B. negativ und rotirt dann bei zwei ihren beiden Seiten gegenüberstehenden Metallkämmen vorüber. Ist der der Vorderfläche gegenüberstehende Kamm abgeleitet, so erweist sich an einem vierten und fünften Kamm, an denen ihre Flächen nachher vorbeigehen, die Scheibe unelektrisch, ist der der Hinterfläche gegenüberstehende abgeleitet, so ist noch die Vorderfläche elektrisch. Vergl. auch die Polemik von **Buff**, Lieb. Ann. **41**, p. 129, 1842*. — [3]) **Matteucci**, Compt. rend. **23**, p. 458, 1846*, **25**, p. 344, 935*. — [4]) Dies hat schon **Symmer** (s. Beccaria della elettricita p. 958, Torino 1772; de la Metherie Journ. **63** u. **65**) gefunden. Waren dagegen die Glasplatten an den einander zugekehrten Seiten mit Stanniol belegt, so trat selbstverständlich keine Anziehung ein. Siehe auch **Buff**, l. c.

iule zwischen zwei Spitzen, oder versieht man sie oben und unten m tanniolbelegungen, deren einer abgeleitet, deren anderer geladen ist, ; itt diese Ladung noch stärker hervor. Durch Bestäuben mit Mennig chwefelpulver ist dieselbe nachzuweisen. Im Dunkeln kann man zwische en Platten bei der Ladung Funkenübergänge beobachten, ebenso wen an die Säule durch Verbindung der Stanniolbelege entladet[1]). Die a en Oberflächen condensirten und besser als die Platten selbst leitende chichten dienen hier als Belegungen, zwischen denen in Folge der Ve eilung der Elektricitäten durch die Influenz der oberen elektrisirte läche der Uebergang in den zwischenliegenden dünnen Luftschichte attfindet. Bei Anwendung einer Schicht von 6 bis 8 Glasplatten vo ,83 bis 0,23 mm Dicke konnte Buff l. c. nie eine gleichmässige Elel isirung einer Platte erzielen; die beiden Flächen derselben erwiese ch bei Auflegen zweier Metallplatten, Verbinden derselben, Abhebe nd Untersuchung am Elektroskop stets entgegengesetzt geladen. Di lektricität dringt also jedenfalls nur sehr langsam in das Innere de ielektricums ein.

Indess sind in Folge der etwaigen Leitungen über die Ränder de latten u. s. f. die Resultate dieser Versuche häufig ziemlich unsiche) dass die mittleren Platten gelegentlich auch auf beiden Flächen gleicl amig geladen erscheinen[2]).

Legt man an einen geriebenen Elektrophor eine Franklin'sche Ta l, so vertheilen sich in ihren Belegungen die Elektricitäten nach de orauszusehenden Regeln. Man kann dann von der oberen Fläche de afel während des Aufliegens einen negativen, nach dem Abheben eine ositiven Funken ziehen. Ragt von der Unterfläche der Tafel ein Sta iolstreifen nach aussen, so erhält man auch an ihm beim Aufliegen de egativen, beim Abheben den positiven Funken. Entfernt man erst bei ufliegen die negative, dann nach dem Abheben die positive Elektr ität von der oberen Fläche, so erweist sich die untere unelektrisch u. s.

Legt man ferner eine geladene Franklin'sche Tafel mit der neg ven Seite auf einen negativen Ebonitelektrophor, so sind die Erscheinu en die gleichen, wie vorher. Die Tafel behält bei wiederholten Ve uchen ihre Ladung fast unverändert.

Legt man die Tafel mit der positiven Seite auf den Elektropho nd verbindet den Teller mit ihrer negativen Oberseite, so bekommt ma inen Funken oder Schlag. Hebt man die Tafel ab, so erhält man kei en Funken. Legt man sie umgekehrt auf den Elektrophor, so erhäl an wieder bei Verbindung ihrer nunmehr positiven Oberseite mit den 'eller einen Funken. Man kann diese Umkehrung wiederholt mit dem

---

[1]) du Moncel, Institut 1855, p. 52*. Poggendorff, Pogg. Ann. 94 . 325, 1855*. — [2]) Vergl. Wüllner, Pogg. Ann. 153, p. 43, 1874*.

selben Erfolg vornehmen. Die Polarisation des Elektrophors ist nach jedem Schliessungsfunken umgekehrt.

Die einander zugewandten Elektricitäten des Elektrophors und der Platte vereinen sich hierbei jedenfalls jedesmal, wenn der Teller mit der Oberfläche der Platte verbunden wird. Dabei geht ein Ueberschuss der Elektricität von der Platte auf den Elektrophor über, da er sich immer abwechselnd entgegengesetzt ladet [1]).

Bringt man auf die beiden Seiten eines Dielektricums Metallbele- 104
gungen, etwa wie in der Leydener Flasche oder Franklin'schen Tafel und ladet die eine Belegung, während man die andere ableitet, so dringt ebenfalls die Elektricität der Belegungen allmählich in das Innere ein. Ist die eine Belegung abgeleitet, so nimmt die an einem Elektroskop nachzuweisende freie Spannung resp. das Potentialniveau der anderen Belegung allmählich ab.

Verbindet man die isolirte Belegung vorübergehend mit der anderen, resp. leitet sie zur Erde ab, so dass in beiden das Potentialniveau Null wird, so kann dies zunächst nur geschehen, indem beide Belegungen an ihren Contactflächen mit dem Dielektricum sich mit den dem letzteren entgegengesetzten Elektricitäten laden. Diese gleichen sich dann event. zum Theil mit den Elektricitäten des Dielektricums aus. Da indess im Inneren desselben noch Elektricitäten verweilen, so wird hierdurch das Dielektricum nicht vollständig entladen, sondern nur ein bestimmter Theil seiner Ladung, die disponible Ladung L, verschwindet. Ein Rest der Elektricitäten, der Rückstand R, bleibt noch im Dielektricum. Erst allmählich tritt derselbe wieder in die Belegungen ein, in welchen zuerst durch die Influenz der zunächst liegenden Elektricität des Nichtleiters die Elektricitäten zerlegt, und die der Elektricität des Dielektricums ungleichnamige zu letzterem hingezogen, die gleichnamige abgestossen wird. Erstere vereint sich dann mit der Elektricität des Dielektricums allmählich und die Belegung erscheint wieder mit ihm gleichnamig geladen. So kann man wiederholt bei Verbindung der Belegungen von Neuem Entladungen hervorrufen [2]).

Um die Bildung des Rückstandes mit der Zeit bei einmaliger Elek- 105
trisirung der Leydener Flaschen zu untersuchen, bestimmte R. Kohlrausch [3]) die Abnahme der disponiblen Ladung von dem Moment der Ladung an. Hierzu wurden die Flaschen plötzlich durch Verbindung mit einer vorher geladenen viel grösseren Batterie geladen und sodann mit einem Sinuselektrometer verbunden, dessen Nadel schon vorher durch einen galvanischen Strom die zu erwartende Ablenkung erhalten hatte.

---

[1]) Poggendorff, Berliner Monatsber. 19. Juli 1869, p. 98*. — [2]) Siehe Riess, Reibungselektricität 2, §. 375, 576, 646*. — [3]) R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 91, p. 56, 1854*.

Abnahme des Ausschlages der Nadel folgt mit der Zeit etwa einem abolischen Gesetz. Hierbei ist noch die Abgabe A der Elektricität an Luft zu berücksichtigen. Ist die der Batterie zuertheilte Elektricitätsnge Q_0, die disponible Ladung zur Zeit t gleich L_T, der gesammte, auf einander folgenden Entladungen nach der Zeit t ausgegebene ckstand R_T, so ist $Q_0 = A + L_T + R_T$, woraus A zu berechnen ist. ner ist annähernd $dA = \alpha L_T dt$, wo α der Zerstreuungscoefficient oder

$$A = \alpha \int_0^t L_T dt = \alpha F.$$

zeichnet man durch eine Curve den Werth L_T in seiner Abhängigt von t, so lässt sich aus dem Flächenraum F eines Stückes derselben l dem berechneten A auch α bestimmen.

Wird dieselbe Flasche mit verschiedenen Ladungen Q veren, so sind die in derselben Zeit gebildeten Rückstände R den dungen Q proportional.

Zwei Flaschen von 2,7 mm und 0,82 mm Glasdicke, die durch Füllen l Umgeben mit gesäuertem Wasser zu Leydener Flaschen umgestaltet en, und bei denen die mittlere Dichtigkeit der Elektricität sich wie } verhielt, behielten nahezu gleiche Rückstände. Unter gleichen Umıden müsste also das dickere Glas den grösseren Rückstand hervorıgen.

Dagegen ist der Rückstand unabhängig von der Belegung; z sie aus angesäuertem Wasser oder Quecksilber bestehen; ebenso von Grösse der Peripherie der Belegung. Er rührt also nicht von m Eindringen zwischen das Glas und die Firnissschicht s Randes her.

Man kann annehmen, dass wenn die anfängliche Ladung Q_0 zur t t den Rückstand R_t erzeugt, und derselbe bis zur Zeit ∞ bis zum Maxim R anwächst, R dem Werth Q_0 proportional, also gleich $p\,Q_0$ gesetzt den kann, wo p eine Constante ist. Vermindert sich aber durch Abe an die Luft die Ladung in der Zeit t bis zum Werth Q_t, so würde Rückstand nur dem Werth $p\,Q_t$ zustreben. Ist der wirklich gebile Rückstand R_t, so kann man mit R. Kohlrausch annehmen, dass zeitliche Aenderung des Abstandes desselben vom Finalzustande $Q_t - R_t$) diesem letzteren selbst proportional und eine Function der t t ist. Demnach wäre

$$\frac{d(p\,Q_t - R_t)}{dt} = -\,b\,t^m (p\,Q_t - R_t),$$

p, b und m Constante sind, von denen m bei verschiedenen Condenoren den gleichen Werth hat. Die nach dieser Formel berechneten

Werthe des Rückstandes stimmen mit den zu den Zeiten t Secunden beobachteten sehr gut überein. So war z. B.

t	0	18	50	110	160	265	382	523	577	680
$10^4 R_t$ beob.	0	556	782	988	1090	1224	1313	1380	1398	1426
$10^4 R_t$ ber.	0	596	813	981	1084	1214	1303	1396	1401	1421

Auch **Wüllner**[1]) hat mit dem §. 66 beschriebenen Condensator 106
messende Versuche über das allmähliche Eindringen der Ladung aus den Belegungen in das Dielektricum angestellt. Die frei in der Luft schwebende Collectorplatte wurde durch Mittheilung von einer geriebenen Porcellanröhre positiv geladen, bis ein mit ihr verbundenes Sinuselektrometer einen bestimmten Ausschlag (85°) gab. Dann wurde sie auf die 8 mm dicke Glasplatte des Condensators hinabgelassen, wobei der Ausschlag des Elektrometers sehr schnell bedeutend fiel (auf $< 1^0$), gehoben, und wieder am Sinuselektrometer der Ausschlag beobachtet. Die Differenz der Ausschläge entsprach der eingedrungenen Elektricitätsmenge. Dieselben Versuche wurden bei Ladung der Collectorplatte durch Verbindung mit dem Knopf einer geladenen Leydener Flasche angestellt. Setzt man den Ausschlag des Sinuselektrometers in der dritten Minute gleich 1,781, so war er nach

	0	1	3	5	7	8 Min.
schwache Ladung	10	2,355	1,781	1,484	1,210	1,182
starke Ladung	10	2,510	1,781	1,443	1,210	1,141

In beiden Fällen ist also der Gang nahe der gleiche; also waren auch die Bedingungen des Uebertritts der Elektricität aus den Belegungen in das Dielectricum (Funkenentladungen u. s. f.) durch die stärkere Ladung nicht wesentlich geändert[2]).

Wird die innere Belegung der Batterie mit einem Elektroskop ver- 107
bunden und bis zu einem bestimmten Potentialniveau geladen, wird dasselbe während der Rückstandsbildung mit der Zeit durch neue Elektricitätszufuhr auf gleicher Höhe erhalten und die Batterie zu verschiedenen Zeiten durch ein Galvanometer (und eine Wassersäule, um bei schlechter Isolation der Drahtwindungen einen Uebergang der Elektricität zwischen ihnen zu verhüten) entladen, so ist der die disponible Ladung L messende Ausschlag desselben stets der gleiche, obgleich der bei einer folgenden Entladung ebenso gemessene Rückstand

---

[1]) **Wüllner**, Pogg. Ann. **153**, p. 22, 1874*. — [2]) Versuche von **Matteucci** über die Abgabe der Elektricität der Standkugel einer Drehwage an eine damit berührte schlecht leitende Platte, durch welche ein leichteres Eindringen der negativen Elektricität in die Dielektrica constatirt werden sollte, siehe Ann. de Chim. et de Phys. [3] **27**, p. 133, 1849*.

0,14 und > 0,754) dabei sehr verschieden sein kann, wie dies R. Kohlrausch[1]) gezeigt hat.

Aehnliche Resultate hat Gaugain[2]) erhalten. Die Collectorplatte eines Condensators aus einem Teig von Schwefel und Oel wird durch die (§. 63) beschriebene Vorrichtung verschieden lange Zeit t mit der Elektricitätsquelle verbunden und dann ihre totale Ladung Q_0 nach dem Abheben bestimmt. Darauf wird sie von Neuem geladen, momentan mit der Condensatorplatte verbunden, sofort abgehoben und die restirende Ladung Q gemessen. Es war

t	sehr kurz	2	4	8	16 Min.
Q_0	26	44	49	55	59
Q	0	18	23	28	33
$Q_0 - Q$	26	26	26	27	26

Die frei auf der Collectorplatte ausgebreitete Elektricität stellt sich also sofort bei ihrer Verbindung mit der constanten Elektricitätsquelle in voller Stärke her; bildet sich allmählich durch Influenz der mehr und mehr geladenen dielektrischen Platte der Rückstand, so bleibt jene Elektricitätsmenge $Q_0 - Q$ ungeändert.

Dies ist auch zu erwarten, da die Wirkung der den Rückstand bildenden Elektricität nach aussen zunächst durch eine gleiche Menge entgegengesetzter Elektricität in den Belegungen compensirt wird und somit die Vertheilung der freien Elektricität in den Belegungen vom ersteren unabhängig stets in gleicher Weise geschieht.

Hopkinson[3]) hat ebenfalls Versuche über den Gang des Rückstandes bei verschiedener Glasdicke und Anfangsladung angestellt. Zwei Flaschen von 1 mm und 6 bis 7 mm Glasdicke wurden mit stark concentrirter Schwefelsäure gefüllt und in ein Gefäss voll Wasser gestellt, welches mit dem Gehäuse eines Quadrantelektrometers verbunden war. Das Innere beider Flaschen war mit den beiden Quadrantenpaaren verbunden. Die Innenseiten beider Flaschen wurden sodann mit einander und mit dem einen Pol einer andererseits abgeleiteten Säule von 48 Daniell'schen Elementen für einige Minuten verbunden; die Nadel des Elektrometers gab keinen Ausschlag. Dann wurden die Flaschen 15 bis 20 Secunden entladen, darauf isolirt und der Verbindungsdraht entfernt. Dabei verschob sich das von dem Spiegel an der Elektrometernadel reflectirte Bild des leuchtenden Spalts um höchstens 20 Scalentheile, während es bei Entladung der dickeren Flasche aus der Scala hinausging. Somit bleiben die Potentialniveaux zweier Flaschen von verschiede

1) R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 91, p. 66, 1874*. — 2) Gaugain, Ann. de Chim. [4] 2, p. 313, 1864*. — 3) Hopkinson, Phil. Trans. 167, p. 59 (Nov. 30. 1876)*.

dickem Glase bei gleich langer Anfangsladung auch mit der Zeit gleich; die Residua in beiden müssen einander gleich sein.

Durch eine Versuchsreihe von Hopkinson ist ebenfalls nachgewiesen, dass bei Ladung mit verschiedenem Anfangspotential die nach gleich lange dauernder Entladung nach derselben Zeit wieder auftretenden Potentiale dem ersteren nahezu proportional sind.

Ist z. B. P das Anfangspotential, erhalten durch 10 Minuten lange Verbindung einer Flasche mit resp. P Elementen der Säule, und R das nach 30 Secunden langer Entladung nach t Minuten wieder auftretende Potential, so war

t					
	$P =$	48	12	3	1
$1/2$	$R =$	414	102	26,5	9
(Maximum)		472	117,5	30,2	10
$1\,1/2$		456	114	29,5	10
$4\,1/2$		256	65	16,5	6
$9\,1/2$		120	—	8,5	3

Giese[1]) hat die Versuche über die Bildung des Rückstandes dadurch vereinfacht, dass er die eine (äussere) Belegung einer Flasche durch Verbindung mit dem einen Pol einer andererseits abgeleiteten Säule auf einem constanten Potentialniveau, die innere abgeleitete Belegung auf dem Potential Null erhielt, und nun den Elektricitätsstrom zum Glase beobachtete. 110

Die Flasche hing in einem durch Chlorcalcium getrockneten Glascylinder, in dessen Glasdeckel ein 13 cm langes verticales, gefirnisstes, oben durch einen Schellackpfropfen geschlossenes Glasrohr eingesetzt war. Durch dasselbe ging frei der zur inneren Belegung führende Draht. Eine Nebenleitung zum Glase fand nicht statt, wie man durch Anbringen von abgeleiteten Stanniolbelegen an demselben nachweisen konnte. Bei Beginn des Versuchs waren alle Theile des Apparats mit der Erde verbunden, dann wurde zur Zeit $t = 0$ die äussere Belegung der Flasche mit dem einen Pol einer andererseits abgeleiteten Säule von 100 Leclanché-Elementen verbunden. Die elektromotorische Kraft der Säule war mit der eines Daniell'schen Elements nach Lodge verglichen. (Sie sank von 130 auf 91 Daniells in 6 Monaten.)

Die innere Belegung, so wie ein mit ihr verbundenes Kirchhoff'sches Quadrantelektrometer waren noch mit der Erde verbunden. Darauf wurde in einem bestimmten Moment t_1 das Elektrometer und die innere Belegung isolirt und genau eine gegebene Zeit $t_2 - t_1$ nachher das Elektrometer von der inneren Belegung losgetrennt und letztere zur Erde abgeleitet. Das Elektrometer giebt dann die in jener Zeit $t_2 - t_1$ auf die innere Belegung übergeströmte Elektricitätsmenge an. Um den Ein-

---

[1]) Giese, Wied. Ann. 9, 161, 1880*.

ıs des während dieser Zeit erfolgenden Ansteigens des Potentials in inneren Belegung und im Elektrometer, welches gewissermaassen en Rückstrom von Elektricität veranlasste, der sich über den Haupt- ›m derselben legte, so wie den Elektricitätsverlust, eliminiren zu kön- ı, wurde die Zeit $t_2 - t_1$ verschieden lang genommen. Die für die t einer Minute berechneten Ladungen entsprechen dann annähernd, r nicht genau, der Formel

$$\frac{P}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} (a + bt^{-m}) dt,$$

a, b, m Constante, P das Potential des freien Säulenpols ist. Die tlere Zeit, für welche dieser Werth gilt, ist wegen der zeitlichen änderung des Stromes nicht genau $\frac{1}{2}(t_2 + t_1)$, sondern etwas kür- , nämlich:

$$\frac{t_2 + t_1}{2} - \frac{t_2 - t_1}{2} \left[\frac{m+1}{3!} \left(\frac{t_2 - t_1}{t_2 + t_1} \right) + \frac{(m+1).(m+2).(m+3)}{5!} \left(\frac{t_2 - t_1}{t_2 + t_1} \right)^3 + \cdots \right] + \cdots$$

Die einzelnen Data haben nur für die jeweilig angewendeten Fla- en Bedeutung.

Aehnliche Erscheinungen wie die erwähnten zeigen sich am Elek- phor. Hat man denselben durch Reiben erregt, legt den Deckel zu derholten Malen auf, überlässt den Apparat sich selbst, leitet den :kel ab, hebt ihn ab und bestimmt seine Ladung durch die Zahl der :ladungen eines mit ihm berührten Entladungselektroskops, so bemerkt n in Folge des allmählichen Eindringens der Elektricitäten in das ere des Dielektricums eine Abnahme jener Zahl bis zu einem constan- Minimum, die schneller erfolgt, wenn man den Apparat oft benutzt. der Elektrophor sehr lange sich selbst überlassen, so ist die Ent- ungszahl bei neuem Gebrauch anfangs kleiner, als nachher, da erst nählich durch die Influenz des abgeleiteten Deckels die eingedrunge- ı Elektricitätsmengen wieder hervortreten.

Auch an frei stehenden Conductoren hat Neyreneuf[1]) einen lungsrückstand beobachtet. Wird eine auf einem Glasstab befestigte kirte Metallkugel positiv geladen, dann mit den Gasröhren leitend ver- ıden und gleich darauf mit einem genäherten Elektroskop geprüft, so .st dies noch eine positive Ladung nach. Da die Wirkung bei langen indrischen Conductoren grösser ist, als bei einer Kugel, so kann sie ht von einer etwaigen Ladung der Glasstütze herrühren. Neyreneuf

---

1) Neyreneuf, Ann. de Chim. et de Phys. [5] 5, p. 392, 1875*.

schiebt sie auf die Elektrisirung der umgebenden Luft; sie ist abhängig von dem Feuchtigkeitsgehalt derselben u. s. f. — Sie könnte aber auch von der in die Lackschicht eingedrungenen Elektricität bedingt sein.

Entladet sich eine Batterie bei momentaner Verbindung ihrer Bele- 113
gungen unter einander oder mit der Erde nicht vollständig, sondern bleibt dabei ein Rückstand, so ist die bei der partiellen Entladung erzeugte Arbeit zu berechnen, indem man die Potentialwerthe der sämmtlichen Elektricitäten in der Batterie auf sich selbst vor und nach der Entladung bestimmt [1]).

Wir wollen annehmen, dass bei diesem Process die auf der Oberfläche S des Dielektricums aufgehäuften Elektricitätsmengen $\pm m$ die Dichtigkeiten ϱ besitzen. Ist durch die Entladung das Potentialniveau in den Belegungen auf Null reducirt, und findet dabei kein Uebergang der freien Elektricitäten zwischen dem Dielektricum und den dicht anliegenden Belegungen statt, so sind in letzteren die Elektricitäten $\mp m$ angehäuft. Diese Elektricitätsmengen für sich mögen in den Belegungen die Potentialniveaux u_1 und u_2 erzeugen. Sollten die ersteren sich im Dielektricum ansammeln, während die Belegungen von aussen her geladen würden, so mag dazu eine in sie hineingeführte Elektricitätsmenge $\pm \mu = \pm \sigma S$ von der Dichtigkeit σ erforderlich sein. Diese Ladungen mögen die Potentialniveaux φ und φ_1 hervorrufen. Dann ist:

$$m = \varrho S = \frac{S}{4\pi e}(u_2 - u_1) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

wo e die Dicke des Dielektricums ist.

Nach Thl. I, §. 728 ist aber $\varrho = 4\pi\varepsilon\sigma/(1 + 4\pi\varepsilon)$, wo $1 + 4\pi\varepsilon = D$, gleich der Dielektricitätsconstante ist. Deshalb wird auch

$$\mu = \sigma S = \frac{S}{4\pi e}\,\frac{1 + 4\pi\varepsilon}{4\pi\varepsilon}(u_2 - u_1) \quad \ldots\ldots \quad 2)$$

Bei der Ladung der Belegungen auf die Dichtigkeit σ ist aber auch

$$\mu = \sigma S = \frac{S}{4\pi e}(1 + 4\pi\varepsilon)(\varphi_2 - \varphi_1) \quad \ldots\ldots \quad 3)$$

Das Gesammtpotential aller freien Elektricitäten auf sich selbst und auf einander, welches factisch vor der Entladung unter den betrachteten Verhältnissen bestände, wäre demnach

$$\Omega = {}^1/_2\, S\sigma(\varphi_2 - \varphi_1) = \frac{S}{8\pi e}(1 + 4\pi\varepsilon)\left(\frac{u_2 - u_1}{4\pi\varepsilon}\right)^2 \quad \ldots \quad 4)$$

Zerlegen wir die Elektricitätsmengen auf der Einheit der Oberfläche in $\sigma - \varrho$ und ϱ, so können wir das Potential Ω in drei Theile zerfällen:

---

[1]) Clausius, Abhandlungen, 2, p. 104 u. flgde., 1879*.

$W_{\sigma-\rho}$, W_ρ und $W_{\sigma-\rho_1\rho}$, von denen der erste das Potential der tricitäten $\sigma-\varrho$, das zweite das der Elektricitäten ϱ auf sich also das nach der Entladung bestehende Potential, das dritte das tial der ersteren Elektricitäten auf die zweiten ist. Das letzte Po ist aber Null, da die freien Elektricitäten $\sigma-\varrho$ sich auf den Beleg befinden und die Potentialfunction des Systems der Elektricitäten selbst Null ist; dann ist $\Omega - W_{\sigma-\rho} = W_\rho$. Der Werth $W_{\sigma-\rho}$ e sich daraus, dass alle Elektricitäten für sich die Potentialnivaux φ φ_1 auf den Belegungen erzeugen, also ist

$$W_{\sigma-\rho} = {}^1/_2\, S(\sigma-\varrho)(\varphi_2-\varphi_1)$$

oder bei Einführung der Werthe für $\sigma-\varrho$ und $\varphi_2-\varphi_1$

$$W_{\sigma-\rho} = \frac{S}{8\pi e}\left(\frac{u_2-u_1}{4\pi\varepsilon}\right)^2.$$

Danach wird, unter Berücksichtigung von Gleichung 1

$$W_\rho = \frac{S}{8\pi e}\,\frac{(u_2-u_1)^2}{4\pi\varepsilon} = \frac{e}{2\varepsilon}\cdot\frac{m^2}{S}$$

das Potential der gesammten Elektricität auf sich selbst nach de ladung.

Ist das Potential der gesammten Elektricitäten auf sich selb der Entladung gleich W, so ist die bei derselben geleistete $W - W_\rho$.

Nimmt die Vertheilung der Elektricitäten im Dielektricum die Polarisation seiner Theilchen) nach der Entladung ab, so bild endlich daselbst an Stelle von ϱ eine neue Dichtigkeit ϱ_1, die d den Belegungen vorhandenen Dichtigkeit ϱ in ähnlicher Weis spricht, wie vorher das ϱ dem σ. Dann erhalten wir das neue Po der Elektricitäten auf sich selbst

$$W_{\rho_1} = \frac{S}{8\pi e}\,\frac{1}{1+4\pi\varepsilon}\cdot(u_2-u_1)^2 = \frac{2\pi e}{1+4\pi\varepsilon}\,\frac{m^2}{S}.$$

Bei der Bildung der neuen Vertheilung wird also die $W_\rho - W_{\rho_1}$ geleistet. Findet wieder eine momentane Entladung so treten die analogen Verhältnisse wie bei der ersten ein, nur si Arbeitsleistungen in dem Verhältniss von $\varrho_1:\sigma$ kleiner.

114 Ist die bei der Ladung der Batterie verwendete Arbeit W, so demnach bei der Entladung und der Herstellung des neuen Gleichge zustandes die Arbeiten $W - W_\rho$ und $W_\rho - W_{\rho_1}$ erzeugt. Ist bei d dung der Batterie die in derselben angesammelte Elektricitätsme so ist die Arbeit bei der Ladung (Thl. I, §. 152)

$$W = 2\pi e\cdot\frac{M^2}{S}\cdot$$

Wenn bei der Entladung die oben erwähnte Reduction des Potentialniveaus in den Belegungen auf Null eintritt, so muss die dort betrachtete Grösse μ ein bestimmter Bruchtheil von M sein, dessen Werth von der Innigkeit der Berührung der Belegungen, der Natur des Dielektricums u. s. f. abhängt, so dass $M = p\mu$ zu setzen ist. Dann wird

$$m = p \cdot \frac{4\pi\varepsilon}{1 + 4\pi\varepsilon} M,$$

also

$$W - W_p = 2\pi e \cdot \frac{M^2}{S} \left\{1 - p^2 \frac{4\pi\varepsilon}{(1 + 4\pi\varepsilon)^2}\right\}.$$

$$W_p - W_{p_1} = 2\pi e \cdot \frac{M^2}{S} p^2 \frac{4\pi\varepsilon}{(1 + 4\pi\varepsilon)^3}.$$

Der Werth p kann für verschiedene Körper verschieden sein[1]).

Werden die Belegungen längere Zeit mit der Erde verbunden, so treten mehr und mehr vollständige Entladungen ein; ein Theil der Arbeit wird sofort geleistet, ein anderer allmählich bis zur völligen Entladung.

Das sogenannte Eindringen der Elektricität in das Dielektricum 115
eines Condensators, die Bildung des Rückstandes und das Wiederhervortreten desselben kann verschiedene Ursachen haben[2]):

1) Wenn die Belegungen geladen werden, kann die Dichtigkeit ihrer Elektricitäten genügen, um einen Uebergang durch die zwischen ihnen und dem Dielektricum befindliche schlecht leitende Zwischenschicht, Luft, Klebmaterial u. dgl. m., auf das Dielektricum und eine directe Ladung desselben zu bewirken. Nach der Entladung kann aber in Folge der verminderten Dichtigkeitsdifferenz der umgekehrte Uebergang nur an einzelnen innigeren Contactpunkten stattfinden und zugleich durch Influenz eine Vertheilung der Elektricitäten der Belegungen an anderen Stellen bewirkt werden.

2) Ragt das Dielektricum über die Belegungen hinaus, so kann sich aus letzteren freie Elektricität über die Oberfläche des ersteren ausbreiten und nach der Entladung zu den Belegungen langsam zurückkehren, wie man an den Lichterscheinungen auf dem unbelegten Glasrande einer Leydener Flasche erkennen kann[3]).

3) Die dielektrische Polarisation der Theilchen des Dielektricums nimmt nach ihrer einmaligen Bildung noch langsam allmählich zu, wodurch eine scheinbare Abnahme des Potentialniveaus der Ladung der Belegungen bedingt wird. Bei den Entladungen derselben depolarisiren sich die Theilchen sofort zum grössten Theil, aber nicht vollständig; der

1) Vergl. auch Schwedoff, Pogg. Ann. 135, p. 419, 1868*. — 2) Vergl. auch Belli, Corso di fisica speriment. 3, p. 331 u. flgde. 1838*. — 3) Priestley, Hist. of El. 3, p. 304*.

$_{-\rho}$, W_ρ und $W_{\sigma-\rho_1\rho}$, von denen der erste das Potential der Elek-täten $\sigma - \varrho$, das zweite das der Elektricitäten ϱ auf sich selbst, das nach der Entladung bestehende Potential, das dritte das Poten- der ersteren Elektricitäten auf die zweiten ist. Das letzte Potential über Null, da die freien Elektricitäten $\sigma - \varrho$ sich auf den Belegungen nden und die Potentialfunction des Systems der Elektricitäten ϱ da-st Null ist; dann ist $\Omega - W_{\sigma-\rho} = W_\rho$. Der Werth $W_{\sigma-\rho}$ ergiebt daraus, dass alle Elektricitäten für sich die Potentialnivaux φ_2 und auf den Belegungen erzeugen, also ist

$$W_{\sigma-\rho} = {}^1/_2\, S(\sigma - \varrho)\,(\varphi_2 - \varphi_1)$$

r bei Einführung der Werthe für $\sigma - \varrho$ und $\varphi_2 - \varphi_1$

$$W_{\sigma-\rho} = \frac{S}{8\pi c}\left(\frac{u_2 - u_1}{4\pi\varepsilon}\right)^2.$$

Danach wird, unter Berücksichtigung von Gleichung 1

$$W_\rho = \frac{S}{8\pi e}\,\frac{(u_2 - u_1)^2}{4\pi\varepsilon} = \frac{e}{2\varepsilon}\cdot\frac{m^2}{S}$$

Potential der gesammten Elektricität auf sich selbst nach der Ent-ung.

Ist das Potential der gesammten Elektricitäten auf sich selbst vor Entladung gleich W, so ist die bei derselben geleistete Arbeit $- W_\rho$.

Nimmt die Vertheilung der Elektricitäten im Dielektricum (resp. Polarisation seiner Theilchen) nach der Entladung ab, so bildet sich lich daselbst an Stelle von ϱ eine neue Dichtigkeit ϱ_1, die der auf Belegungen vorhandenen Dichtigkeit ϱ in ähnlicher Weise ent-icht, wie vorher das ϱ dem σ. Dann erhalten wir das neue Potential Elektricitäten auf sich selbst

$$W_{\rho_1} = \frac{S}{8\pi c}\,\frac{1}{1 + 4\pi\varepsilon}\cdot(u_2 - u_1)^2 = \frac{2\pi e}{1 + 4\pi\varepsilon}\,\frac{m^2}{S}.$$

Bei der Bildung der neuen Vertheilung wird also die Arbeit $- W_{\rho_1}$ geleistet. Findet wieder eine momentane Entladung statt, treten die analogen Verhältnisse wie bei der ersten ein, nur sind die beitsleistungen in dem Verhältniss von $\varrho_1 : \sigma$ kleiner.

Ist die bei der Ladung der Batterie verwendete Arbeit W, so werden nach bei der Entladung und der Herstellung des neuen Gleichgewichts-tandes die Arbeiten $W - W_\rho$ und $W_\rho - W_{\rho_1}$ erzeugt. Ist bei der La-ng der Batterie die in derselben angesammelte Elektricitätsmenge M, ist die Arbeit bei der Ladung (Thl. I, §. 152)

$$W = 2\pi e\cdot\frac{M^2}{S}.$$

Wenn bei der Entladung die oben erwähnte Reduction des Potentialniveaus in den Belegungen auf Null eintritt, so muss die dort betrachtete Grösse μ ein bestimmter Bruchtheil von M sein, dessen Werth von der Innigkeit der Berührung der Belegungen, der Natur des Dielektricums u. s. f. abhängt, so dass $M = p\mu$ zu setzen ist. Dann wird

$$m = p \cdot \frac{4\pi\varepsilon}{1 + 4\pi\varepsilon} M,$$

also

$$W - W_p = 2\pi e \cdot \frac{M^2}{S} \left\{1 - p^2 \frac{4\pi\varepsilon}{(1 + 4\pi\varepsilon)^2}\right\}.$$

$$W_p - W_{p_1} = 2\pi e \cdot \frac{M^2}{S} p^2 \frac{4\pi\varepsilon}{(1 + 4\pi\varepsilon)^3}.$$

Der Werth p kann für verschiedene Körper verschieden sein [1]).

Werden die Belegungen längere Zeit mit der Erde verbunden, so treten mehr und mehr vollständige Entladungen ein; ein Theil der Arbeit wird sofort geleistet, ein anderer allmählich bis zur völligen Entladung.

Das sogenannte Eindringen der Elektricität in das Dielektricum 115
eines Condensators, die Bildung des Rückstandes und das Wiederhervortreten desselben kann verschiedene Ursachen haben [2]):

1) Wenn die Belegungen geladen werden, kann die Dichtigkeit ihrer Elektricitäten genügen, um einen Uebergang durch die zwischen ihnen und dem Dielektricum befindliche schlecht leitende Zwischenschicht, Luft, Klebmaterial u. dgl. m., auf das Dielektricum und eine directe Ladung desselben zu bewirken. Nach der Entladung kann aber in Folge der verminderten Dichtigkeitsdifferenz der umgekehrte Uebergang nur an einzelnen innigeren Contactpunkten stattfinden und zugleich durch Influenz eine Vertheilung der Elektricitäten der Belegungen an anderen Stellen bewirkt werden.

2) Ragt das Dielektricum über die Belegungen hinaus, so kann sich aus letzteren freie Elektricität über die Oberfläche des ersteren ausbreiten und nach der Entladung zu den Belegungen langsam zurückkehren, wie man an den Lichterscheinungen auf dem unbelegten Glasrande einer Leydener Flasche erkennen kann [3]).

3) Die dielektrische Polarisation der Theilchen des Dielektricums nimmt nach ihrer einmaligen Bildung noch langsam allmählich zu, wodurch eine scheinbare Abnahme des Potentialniveaus der Ladung der Belegungen bedingt wird. Bei den Entladungen derselben depolarisiren sich die Theilchen sofort zum grössten Theil, aber nicht vollständig; der

[1]) Vergl. auch Schwedoff, Pogg. Ann. 135, p. 419, 1868*. — [2]) Vergl. auch Belli, Corso di fisica speriment. 3, p. 331 u. flgde. 1838*. — [3]) Priestley, Hist. of El. 3, p. 304*.

Rest der Polarisation verschwindet nur allmählich, wodurch eine lang die Ladung der Belegungen erhalten wird.

4) Ferner kann freie Elektricität in das Innere des Dielektr von den Belegungen aus eindringen und nach der Entladung daraus der zu den Belegungen heraustreten.

5) Konnte die freie Elektricität vom Dielektricum absorbirt we so dass sie vollständig in ihren Wirkungen nach aussen verschw und bei Berührung des Dielektricums mit den unelektrischen Beleg wieder frei werden.

6) können die bei der Entladung im Schliessungskreise auftret abwechselnden Inductionsströme neue Ladungen verursachen.

Wegen dieser vielen Bedingungen sind die Gesetze der Rückst bildung sehr complicirt und variabel.

118 Schon Franklin[1] hat direct gezeigt, dass der Rückstand dur in resp. auf dem Dielektricum selbst angehäuften und nach der ladung der Belegungen wieder die letzteren elektrisirenden Elekt ten bedingt ist. Er stellte eine seiner Tafeln aus einer Glasplatt zwei auf beide Flächen derselben gelegten Bleiplatten her. Wurd selbe wie gewöhnlich geladen, wurden darauf die Bleiplatten ent abgeleitet und wieder an ihre Stelle gebracht, so gab die Tafel b Verbindung ihrer Belegungen einen Entladungsschlag. — Dieses V konnte er mehrere Male wiederholen. Bei dem Abheben der P [illegible] an die Glasplatte und F [illegible] Annäherung leichter Körper a [illegible] Anziehung die La [illegible]

[illegible] Leydener Flasche aust [illegible] an das Glas sich anlegenden M [illegible] Belegung tragende Draht [illegible] Glasgriff versehen.

11[illegible]

[illegible] Pogg. Ann. 124



ein mit dem Sinuselektrometer verbunden. Dabei sank ihr Potential neller, wenn zwischen die Oberflächen des Isolators und die Begungen etwas Wasser, langsamer, wenn dazwischen etwas Wachs oder ife gebracht wurde, oder die Oberflächen vollständig getrocknet wurm. Dasselbe ergab sich, als die Franklin'sche Tafel aus zwei auf nander gelegten Glasplatten bestand, zwischen welche die betreffenden ibstanzen gebracht wurden.

Indess lässt sich zeigen, dass hierbei nicht nur die Elektricität von 118
n Belegungen auf die etwa leitende Oberfläche des Dielektricums überht, welche von ihnen durch einen kleinen, vielleicht von einem ılechten Leiter erfüllten Zwischenraum getrennt ist, und nach der ıtladung in letztere langsam wieder zurücktritt. Stellt man sich eine ydener Flasche aus einer theilweise mit Wasser gefüllten und in ein fäss voll Wasser gesetzten Flasche her, in welche ein Draht als Zuter gesenkt ist, ladet sie und entladet sie, so zeigt sich ebenfalls ein siduum, obgleich das Wasser hier das Glas direct berührt [1]).

Vielmehr ist das Dielektricum selbst bis in sein Inneres wirklich ektrisch geladen, wie folgende Versuche zeigen.

Barletti elektrisirte eine auf einem Metallteller liegende Harzatte stark und tauchte sie dann während einer Minute in kaltes Wasr. Nach dem Abtrocknen traten Anzeichen der Elektricität nach 4 bis Minuten wieder hervor und dieselben wuchsen während einer Stunde edeutend [2]).

Auch ein Versuch von Matteucci [3]) zeigt dasselbe. Er brachte bis 4 cm dicke kubische Stücke von Wallrath zwischen zwei entgegenesetzt geladene Metallbelegungen. Wurden diese Stücke quer durchebrochen, so waren sie auf der der positiven Belegung zugekehrten eite bis zu einer gewissen Tiefe positiv, auf der anderen negativ geden.

Wird ein grosser Stearinsäurecylinder auf einer Basis durch Berührung it dem Conductor der Elektrisirmaschine elektrisirt und dann mit der asis auf eine leitende Platte gesetzt oder mit einer Alkoholflamme dalbst geschmolzen, so erscheint er eben dort unelektrisch. Berührt man ırauf die Basis längere Zeit mit einer Metallplatte, so erscheint die lektricität wieder.

Das allmähliche Eindringen der Elektricität in die Masse des Dielekicums kann bedingen, dass zuweilen, wie Priestley [4]) beobachtete, ark geladene Leydener Flaschen erst einige Zeit nach der Ladung urch eine Funkenentladung durchbohrt werden. Eine ähnliche Erfah-

---

[1]) Belli, Corso di fisica speriment. 3, p. 291, 1838*. — [2]) Barletti, dubii pensieri §. 81 in Pianciani Istitutioni Fisico-chimiche 3, p. 62. Belli, orso di fisica 3, p. 343*. — [3]) Matteucci, Ann. de Chim. et de Phys [3] 27, 145, 1849*. — [4]) Priestley, Geschichte der Elektricität, 1767. Deutsch von rünitz (1772), p. 422*.

g hat wiederholt Holtz[1]) an Ebonitscheiben gemacht, welche zwi-
en den zugespitzten Conductoren der Influenzmaschine auf beiden
en stark geladen und sich selbst überlassen wurden.

Noch deutlicher zeigt sich dieses Eindringen bei abwechselnder,
gegengesetzter Elektrisirung der Oberfläche des Dielektricums.

Die Versuche lassen sich auch ohne Belegung anstellen. Schon
lta[2]) ertheilte einer Harzschicht auf der Oberfläche eine starke nega-
Ladung und lud sie dann nachher so stark positiv, dass alle Anzei-
n der ersten Ladung verschwunden waren. Letztere traten nach
gen Minuten, in anderen Fällen nach einigen Stunden wieder hervor.

Ist der im vorigen Paragraphen erwähnte Stearincylinder an seiner
is durch einen Funken der Elektrisirmaschine positiv geladen und
t man ihn daselbst mit einem Wolltuch, so erscheint er negativ. Wird
berflächlich geschmolzen oder mit Aether abgewaschen, so tritt die po-
re Ladung wieder hervor. Auch ein Schwefelcylinder, der in ähn-
er Weise erst positiv, dann negativ geladen ist, erscheint nach einiger
: wieder positiv.

Hat man eine Leydener Flasche wiederholt mit entgegengesetzten
ungen versehen, so treten dieselben ganz analog bei wiederholten
ladungen der Belegungen allmählich in umgekehrter Reihenfolge, wie
der Flasche zugeführt sind, wieder hervor. Derartige Versuche sind
Belli[3]) mit einer Flasche mit Wasserbelegungen angestellt worden
he oben).

Lassen wir die zufälligen Bedingungen 1) und 2) des §. 115, die Aus-
itung der Ladung auf den freien Flächen des Dielektricums und den
ergang der Elektricität von den Belegungen durch die sehr ver-
erliche Zwischenschicht zur Oberfläche des Dielektricums bei Seite,
würden, wenn die Oberflächen des Dielektricums entgegengesetzt elek-
irt werden, die durch ihre gegenseitige Anziehung in dasselbe ein-
igenden Elektricitäten sich immer mehr einander nähern und zuletzt
ählich ausgleichen. Werden aber an die Seitenflächen Metallbele-
gen gelegt, so können die in ihnen vertheilten Elektricitäten auf die
ktricitäten im Dielektricum zurückwirken und dieselben dadurch wie-
an die Oberfläche ziehen.

Endlich können die Molecüle des Dielektricums gerichtet werden,
lass sie ihre positiven Pole der negativ geladenen Belegung des Conden-
rs oder der negativ-elektrisirten Oberfläche des Dielektricums zukeh-
und umgekehrt. Sie behalten diese Lagen auch noch eine Zeit lang

[1]) Holtz, Wied. Ann. 13, p. 207, 1881*. — [2]) Volta, siehe Belli, l. c.
13*. — [3]) Belli, Corso di fisica 3, p. 342, 1838*; ganz ähnlich später noch-
s Hopkinson, Phil. Mag. [5] 2, p. 314, 1876*.

i, wenn die oberflächliche Ladung des Dielektricums entfernt wird. Vernachlässigen wir die letztere, nehmen also an, dass kein Uebergang der .ektricitäten aus den Belegungen zum Dielektricum stattgefunden hat, ıd bringen durch Entladung des Condensators das Potentialniveau in ·iden Belegungen auf Null, so laden sich letztere mit einer Elektricit, welche den ihnen zugewandten Polen der Molecüle des Dielektricums ıgleichnamig, d. h. mit ihrer früheren Ladung gleichnamig ist. Ver-:ren die Molecüle allmählich ihre dielektrische Einstellung, so verbreitet :h dadurch ein Theil der an den Grenzflächen auf den Belegungen an-·häuften Elektricitäten über dieselben, das Potentialniveau in ihnen mmt wiederum einen endlichen Werth an.

Die verschiedenen erwähnten Processe könnten sich auch mit einan-:r combiniren, indem die freie positive Elektricität an der Oberfläche s Dielektricums durch die ihr zugekehrten negativ-polaren Seiten der olecüle immer weiter in das Innere hineingezogen wird.

Den beiden Annahmen der Absorption oder des allmählichen Ein- 123
·ingens der Elektricität in das Dielektricum (4 und 5 des §. 115) stel-n sich indess zunächst theoretische Hindernisse entgegen, wenn man an :r §. 16 entwickelten Theorie festhält.

In der Gleichung IX, §. 21 u. f. ist $\partial k\alpha/\partial x + \partial k\beta/\partial y + \partial k\gamma/\partial z$ ıe auf der Oberfläche des betrachteten Körperelementes angehäufte freie lektricität, also die derselben im Körper entsprechende (negative) ektrische Dichtigkeit ϱ. Nehmen wir wieder an, der Körper sei iso-·op, wenn sich auch k von Ort zu Ort continuirlich ändern kann, so nd wie in Gleichung 23) §. 21 $\partial Q/\partial x = k\partial U/\partial x$ u. s. f., also:

$$\frac{\partial k \frac{\partial U}{\partial x}}{\partial x} + \frac{\partial k \frac{\partial U}{\partial y}}{\partial y} + \frac{\partial k \frac{\partial U}{\partial z}}{\partial z} - 4\pi\varrho = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Diese Gleichung entspricht der Gleichung $\Delta^2 V = 4\pi\varrho$ für einen ›llkommen leitenden Körper, nur dass die Werthe k noch hinzugetreten nd.

Berühren sich zwei dielektrische Körper (z. B. eine Schellackplatte ıd Luft), deren Elektrisirungszahlen k_1 und k_2, in denen die Potential-nctionen (U_1) und (U_2) sind, in einer Ebene, deren Normale N ist, so ist ıalog:

$$k_2 \frac{\partial U_2}{\partial N} - k_1 \frac{\partial U_0}{\partial N} + 4\pi\sigma = 0,$$

o σ die Dichtigkeit an der Trennungsfläche ist.

Leitet das Medium neben der dielektrischen Polarisation und ist λ in Leitungsvermögen, so nimmt dadurch an jeder Stelle in der Zeitein-ıit die Dichtigkeit ϱ um $d\varrho/dt$ zu. Dieser Werth ist je den Differenzen :r durch zwei benachbarte Elemente in der Zeiteinheit geführten Elek-

itätsmengen gleich, welche letzteren wiederum den Aenderungen der 'erentialquotienten dU/dx u. s. f. nach der Richtung der x u. s. f. entechen. So ist:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda\,\frac{\partial U}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda\,\frac{\partial U}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda\,\frac{\partial U}{\partial z}\right) - \frac{d\varrho}{dt} = 0\,. \quad 2)$$

Besteht das Medium aus zwei Körpern (Metall und Luft), so ladet die Trennungsfläche, ausser durch die dielektrische Polarisation, noch nt. durch die äusseren Kräfte mit der Dichtigkeit σ', welche gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{\partial U_2}{\partial N} - \frac{\partial U_1}{\partial N} + 4\pi\sigma' = 0.$$

Entfernt man diese Elektricität, z. B. durch eine über die Oberfläche ihrte Flamme, so tritt die Elektricität σ hervor, welche durch die kung von σ' auf das Innere des Körpers bedingt ist, wenn die Mole- noch ihre Polarisation eine Zeit lang bewahren, und σ' entgegentzt ist.

Bei Subtraction der Gleichung 2) von 1) ergiebt sich:

$$\frac{\partial U}{\partial x}\,\frac{\partial}{\partial x}\left(\log\frac{\lambda}{k}\right) + \frac{\partial U}{\partial y}\,\frac{\partial}{\partial y}\left(\log\frac{\lambda}{k}\right) + \frac{\partial U}{\partial z}\,\frac{\partial}{\partial z}\left(\log\frac{\lambda}{k}\right)$$

$$-\frac{1}{\lambda}\,\frac{d\varrho}{dt} - \frac{4\pi\varrho}{k} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 3)$$

Setzt man $\lambda/k = m$ und ist n eine Linie in der Richtung des mes an der betrachteten Stelle, so wird diese Gleichung:

$$\frac{1}{m}\,\frac{dU}{dn}\,\frac{dm}{dn} - \frac{1}{\lambda}\,\frac{d\varrho}{dt} - \frac{4\pi\varrho}{k} = 0 \quad \ldots\ldots \quad 4)$$

Ist das Medium ganz homogen, so sind λ und k, also m constant das erste Glied der Gleichung fällt fort. Dann wird:

$$\varrho = \varrho_0\, e^{-4\pi m t} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 5)$$

ϱ_0 die elektrische Dichtigkeit zur Zeit Null ist.

Bei einem Condensator mit planparallelen unendlich grossen Platten, auf der x-Axe senkrecht stehen, reduciren sich die Gleichungen 1) 2) auf:

$$\frac{d}{dx}\left(k\,\frac{dU}{dx}\right) + 4\pi\varrho = 0 \text{ und } \frac{d}{dx}\left(\lambda\,\frac{dU}{dx}\right) - \frac{d\varrho}{dt} = 0.$$

Setzt man die Stromintensität an der betrachteten Stelle gleich [illegible] und eliminirt ϱ, so wird bei der Integration nach x, [illegible] m_0 die Werthe von i und m für $x = 0$ an der einen [illegible] des Dielektricums sind:

$$[illegible] - i_0) + 4\pi\,(i\,m - i_0\,m_0) = 0\,. \quad \ldots\ldots \quad 6)$$

Ist m überall constant, so ergiebt sich:

$$i_x - i_0 = const.\ e^{-4\pi m t}$$

und

$$\varrho = \frac{1}{4\pi}\frac{di}{dt} = const.\ m.e^{-4\pi m t} = \varrho_0 e^{-4\pi m t}$$ [1].

Ist also ein homogenes isotropes Dielektricum durch irgend welche Ursachen im Inneren verschieden elektrisirt, so verschwindet diese Elektrisirung allmählich bis zu Null und ebenso der Elektricitätsstrom darin. Die Schnelligkeit des Verschwindens hängt nur von dem Verhältniss λ/k ab und nicht von der Stärke der ursprünglichen Elektrisirung, wenn sich mit derselben λ und k nicht ändern. Die Vertheilung bleibt also wesentlich die nämliche bis zum Verschwinden. Wird dann das Medium äusseren elektrisirenden Kräften ausgesetzt, so kann es durch diese nur auf der Oberfläche elektrisirt werden, nicht aber im Inneren Ladungen mit freier Elektricität erhalten.

Da man nun doch eine Verminderung der Ladung der Belegungen eines 124
Condensators mit der Zeit beobachtet hat, so könnte man zunächst diese Erscheinung auf eine allmähliche Ausgleichung der Elektricitäten durch das Dielektricum vermittelst einer langsamen Leitung schieben. Dem steht indess entgegen, dass die verschwundene Ladung, der Rückstand, nach der Entladung der Belegungen wieder in sie zurücktritt. Deshalb bleibt noch die Annahme übrig, die Elektricität, welche nach der Ladung der Belegungen auf das unmittelbar von ihnen berührte Dielektricum übergeht, werde von letzteren zum Theil absorbirt und wenn die Belegungen abgeleitet werden, trete sie allmählich in denselben zurück.

Führt man aber auf das Dielektricum freie Elektricität, etwa durch Annähern einer mit dem Conductor der Elektrisirmaschine verbundenen Spitze, hängt es in eine mit einem Elektroskop verbundene, allerseits zu schliessende isolirte Blechhülle ein und leitet letztere vorübergehend ab, so dass das Elektroskop keinen Ausschlag zeigt, so tritt ein solcher auch nach längerer Zeit nicht hervor. Die freie Elektricität des Dielektricums kann sich also weder vermehrt noch vermindert haben; sie kann nicht durch die Absorption verschwunden sein.

Auch die weitere Annahme, die Elektricität dringe von den Bele- 125
gungen allmählich in das Innere des Dielektricums ein und trete dann nach Ableitung desselben zum Theil wieder hervor, ist nach obigen Deductionen nicht haltbar. Setzen wir die dielektrische Polarisirung der Theilchen den äusseren Kräften proportional, so könnte sich demnach freie Elektricität im Inneren des Dielektricums nicht ansammeln, wenn dasselbe völlig homogen und isotrop ist.

---

[1] Nach den ersten Berechnungen von Maxwell, Treat. 1, p. 86, 374, 1873* und Rowland, Americ. Journ. of Math. 1, p. 53, 1878*.

Theorie der Bildung des Rückstandes.

Man hat das scheinbare Eindringen der Elektricität deshalb auf ere Gründe zurückzuführen gesucht.

So hat Maxwell den Nachweis geliefert, dass derartige Erscheigen eintreten können, wenn das Verhältniss der Leitungsfähigkeit ır dielektrischen Elektrisirungszahl k im Körper nicht constant bleibt. s könnte einmal geschehen, wenn an den verschiedenen Stellen des pers die von aussen wirkende elektrisirende Kraft verschieden wäre λ sowie k von der Stärke derselben in verschiedenem Verhältniss abgig wären.

Abgesehen von secundären thermischen und elektrolytischen Einsen ist aber eine solche Abhängigkeit (die für λ eine Abweichung vom n'schen Gesetz involvirte) noch nicht beobachtet.

Ist die elektrisirende Kraft an allen Stellen eines Körpers gleich ıs, wie z. B. an einem aus parallelen, ebenen, sehr grossen Platten geeten Condensator, so könnte sie ohnehin nicht auftreten. Dann könnten nd k sich nur dadurch ändern, dass das Dielektricum nicht homowäre, also z. B. aus mehreren, den Belegungen parallelen heterogenen ichten bestände.

Denken wir uns den Condensator z. B. aus verschiedenen, wiederholt lerselben Reihefolge übereinander geschichteten heterogenen dielektrien Platten aufgebaut, so ändert λ und k sich periodisch und mehr oder iger elektrisirte und vom Strom durchflossene Stellen wechseln in selben ab. Auch ohne weitere Rechnung ist ersichtlich, dass wenn vertheilende Kraft der Belegungen auf das Innere des Dielektricums allen Stellen die gleiche, die Elektrisirungszahl k aber an den veredenen Schichten verschieden ist, an ihren Grenzen freie Elektricitäten reten müssen, welche unregelmässige Strömungen zur Folge haben [1]).

Ist die Annahme richtig, dass nur durch die Unhomogeneität eines ektricums die Bildung des Rückstandes bedingt ist, so sollte ein her in vollkommen homogenen Krystallen nicht auftreten. In der t ist dies durch einige Versuche von Rowland und Nichols [2]) beigt worden. Dieselben haben zwei senkrecht zur Axe geschnittene ıkrystallplatten von etwa 35 mm Durchmesser und zwei durch Abten hergestellte, etwa ebenso grosse Doppelspathplatten geprüft, he sich auch im polarisirten Lichte an der benutzten Stelle als sehr ogen erwiesen.

Eine dieser Krystallplatten wurde zwischen zwei amalgamirte ıferplatten gelegt, über deren obere, conisch nach oben verjüngte, ein allschutzring gelegt werden konnte.

Der Schutzring hing an drei Seidenfäden an einer oberen Metallte, mit der er durch eine Kurbelvorrichtung gehoben und gesenkt

1) Berechnungen hierüber von Maxwell, Treatise 1, p. 374 u. f. 1878*. — owland u. Nichols, Phil. Mag. [5] 11, p. 414, 1881*; Beibl. 5, p. 673*.



werden konnte. Er war durch einen dünnen Draht mit einem isolirten horizontal liegenden Hebel von Metall verbunden, der an einer Seite eine Kugel trug. Dieselbe schlug beim Herablassen des Schutzringes auf die obere Metallplatte gegen einen Metallknopf, welcher mit der inneren Belegung einer schwach geladenen Leydener Batterie aus sechs, je 1 Quadratfuss grossen Flaschen verbunden war. Die Ladung der letzteren wurde durch eine Lane'sche Flasche, ihr Residuum durch ein Thomson'sches Quadrantelektrometer gemessen. Durch Berührung der oberen Kupferplatte mit dem Schutzring wurde die letztere geladen. Beim Heben der den Schutzring tragenden Platte schlug vor der Entfernung desselben von der oberen Kupferplatte die Kugel am Hebel an eine mit der Erde verbundene Kugel und entlud so die Kupferplatte. Bei weiterer Hebung des Ringes fiel ein ebenfalls durch einen Faden mit der Kurbel verbundener, winkelförmig gebogener und mit dem Elektrometer verbundener Stab auf die Kupferplatte. Das letztere zeigte bei Zwischenbringung von Glasplatten zwischen die Kupferplatten eine bedeutende (100), von Quarzplatten eine viel geringere (10,7 bis 19,3), von Doppelspathplatten absolut gar keine residuelle Ladung an. Letztere ergab sich auch nicht bei Verwendung eines sehr empfindlichen Elektrometers und nach 30 Secunden langem Contact. Im Kalkspath existirt also keine elektrische Absorption. Beim Glas und Bergkrystall änderte sich das Verhältniss der Werthe, je nachdem die Platten getrocknet oder der Atmosphäre ausgesetzt waren.

Indess ist es doch fraglich, ob wir alle dielektrischen Körper, in denen sich bei der Ladung ein Rückstand bildet, als unhomogen ansehen dürfen. Denken wir uns ähnlich wie beim Magnetismus, dass die Molecüle der Körper bei der Einwirkung elektrischer Kräfte nicht sofort mit voller Stärke gerichtet und nach Aufhebung derselben durch die Molecularkräfte in ihre früheren unelektrischen Lagen zurückgeführt werden und hierbei dieselben Abweichungen von der vollkommenen Elasticität und dieselben Einflüsse der elastischen Nachwirkung auftreten, wie bei den magnetisch gedrehten Molecülen, so würde sich wohl ein Anhaltspunkt zur Erklärung des Rückstandes ergeben. Indess bedarf es hierzu weiterer Untersuchungen.

Der Vorstellung von Molecülen, in denen die Elektricitäten durch 127
äussere Kräfte geschieden oder durch welche dieselben gedreht werden, schliesst sich eine Annahme Riemann's [1]) an, nach welcher sich dieser Scheidung der Elektricitäten eine ihrer Dichtigkeit proportionale Widerstandskraft entgegenstellt, welche die geschiedenen Elektricitäten wieder zu vereinigen (oder die gedrehten Molecüle in ihre früheren Lagen zurückzuführen) strebt.

---

1) Riemann, Gesammelte mathematische Werke 1876, p. 48*.

Theorie der Bildung des Rückstandes.

Ist an einem Punkt $P = x\,y\,z$ zur Zeit t die Dichtigkeit der Elek-
ität gleich ϱ. die Potentialfunction daselbst V, so sind die elektri-
n treibenden Kräfte daselbst $-\partial V/\partial x$, $-\partial V/\partial y$, $-\partial V/\partial z$.
von den Körpermolecülen ausgehenden, die geschiedenen Elektrici-
n wieder zusammentreibenden Kräfte sind, wenn β^2 eine von der
ur des Körpers abhängige Constante ist: $-\beta^2\partial\varrho/\partial x$, $-\beta^2\partial\varrho/\partial y$,
$\beta^2\partial\varrho/\partial z$. Sind ξ, η, ζ die Componenten der Stromesdichtigkeit in P,
α eine weitere Constante, so sind dann die gesammten elektromoto-
hen Kräfte:

$$\alpha\xi = -\frac{\partial V}{\partial x} - \beta^2\frac{\partial\varrho}{\partial x};\quad \beta\eta = -\frac{\partial V}{\partial y} - \beta^2\frac{\partial\varrho}{\partial y};$$

$$\gamma\zeta = -\frac{\partial V}{\partial z} - \beta^2\frac{\partial V}{\partial z}\quad\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

Die Bewegungsgleichung für Flüssigkeiten ergiebt:

$$\frac{\partial\varrho}{\partial t} + \frac{\partial\xi}{\partial x} + \frac{\partial\eta}{\partial y} + \frac{\partial\zeta}{\partial z} = 0\quad\ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

ner ist:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -4\pi\varrho\quad\ldots\ldots \quad 3)$$

folgt:

$$\alpha\frac{\partial\varrho}{\partial t} + 4\pi\varrho - \beta^2\left(\frac{\partial^2\varrho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varrho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varrho}{\partial z^2}\right) = 0\quad\ldots \quad 4)$$

Ist die Elektricität im statischen Gleichgewichte, so müssen $\alpha\xi$
$\beta\eta = \gamma\zeta = 0$ sein; also wird nach 1):

$$V + \beta^2\varrho = const.\quad\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4\text{a})$$

r nach Gleichung 3):

$$V - \frac{\beta^2}{4\pi}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right) = 0\quad\ldots\ldots \quad 5)$$

Ist eine stationärere Strömung im Körper eingetreten, also $\partial\varrho/\partial t = 0$,
wird nach Gleichung 4):

$$\varrho - \frac{\beta^2}{4\pi}\left(\frac{\partial^2\varrho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varrho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varrho}{\partial z^2}\right) = 0\quad\ldots\ldots \quad 6)$$

Ist β sehr klein, so wird nach Gleichung 4a) $V = const.$; nach Glei-
ng 6) nimmt ϱ sehr schnell mit wachsendem Abstand p von der Ober-
he des Körpers nach dem Inneren, entsprechend der Formel $e^{-p/\beta}$,
Ist daselbst $\beta = 0$, so geht die Gleichung 1) in die Strömungs-
chungen für metallische Leiter über; ϱ ist im Inneren überall Null.

Kann man den Abstand der Belegungen der Leydener Flasche als
n gegen die sonstigen Dimensionen annehmen, so dass also die Kraft
allen Stellen des Dielektricums gleich ist, und ist sowohl α wie β^2

wie beim Glase als unendlich gross anzusehen, dagegen ihr Verhältniss als endlich, so folgt in der That aus den Berechnungen, dass die disponible Ladung L_1 ganz entsprechend den Versuchen von Kohlrausch in ihrer Abhängigkeit von der Zeit t durch eine Parabel dargestellt werden kann, deren Parameter mit t allmählich abnimmt.

Besteht das Dielektricum aus einer dünnen, zwischen zwei sehr grossen leitenden Platten befindlichen planparallelen Schicht von der Dicke $2d$, und steht die x-Axe auf den Belegungen senkrecht, so geht Gleichung 4) bei Einführung neuer Constanten über für das Innere resp. die Oberfläche des Dielektricums in:

$$\frac{\partial^3 V}{\partial x^2 \partial t} = p^2 \frac{\partial^4 V}{\partial x^4} - q^2 \frac{\partial^3 V}{\partial x^2} \text{ und } \frac{\partial V}{\partial x} = 0$$ [1]).

Die Stromintensität gleich I_i und I_0 im Inneren und an der Oberfläche ist nach Gleichung 1) und 3):

$$I_i = p^2 \frac{\partial^3 V}{\partial x^3} - q^2 \frac{\partial V}{\partial x}; \qquad I_0 = \frac{\partial^3 V}{\partial x^3}.$$

Ist das Potential der einen Belegung $2c$, der anderen Null, so ist es im Abstand x von der zweiten Belegung zur Zeit $t = 0$ gleich cx/d. Dann muss für $x = \pm d$ auch $V = \pm c$ sein. Für den nach unendlicher Zeit eintretenden stationären Zustand wird:

$$V_\infty = Rx + S\left(e^{\frac{qx}{p}} - e^{-\frac{qx}{p}}\right),$$

wo R und S aus den eben erwähnten Bedingungen abgeleitet werden können. Daraus folgt:

$$V = V_\infty - \sum_\infty^1 \frac{2c}{dh_r^2} \frac{1}{1 + \frac{d^2 q^2}{h_r^2 p^2}} \left(x - \frac{d}{\sin h_r} \sin \frac{h_r x}{d}\right) e^{-\left(q^2 + \frac{p^2 h_r^2}{d}\right) t},$$

wo für h_r die Wurzeln der Gleichung $h_r = tg\, h_r$ zu setzen sind.

Für die Strömung ergiebt sich an der Oberfläche:

$$I = \frac{\partial^3 V}{\partial x^3_{(x=d)}} = \frac{q^3}{p^3} S\left(e^{\frac{qd}{p}} - e^{-\frac{qd}{p}}\right) - \frac{2c}{d^0} \sum_1^\infty{}_r \frac{1}{1 + \frac{d^2 q^2}{h_r^2 p^2}} \cdot e^{-\left(q^2 + \frac{p^2 h_r^2}{d^2}\right) t}$$

Nimmt man an, dass $d^2 q^2 / h_r^2 p^2$ gegen Eins klein sei und ist $m^2 = p^2 / d^2$, so lässt sich schreiben:

$$I = a + b e^{-lt} \sum_1^\infty e^{h_r^2 m^2 t^2}$$

Die Versuche von Giese zeigen aber, dass, wenn die Constanten der Formel so bestimmt worden, dass sie am Anfang die Strömung darstellt,

---

[1]) Giese, Wied. Ann. 9, p. 189, 1880*.

ch für spätere Zeiten viel zu kleine Werthe für I ergeben, so dass also e Formel von Riemann die Erscheinungen nicht wiedergiebt.

Auch wenn man die Grenzbedingung $dV/dx = 0$ durch die dingung ersetzt, dass die Elektricität von den Belegungen nur bis sehr geringer Tiefe in das Dielektricum eindringe, so dass man die ittelebene desselben als unendlich entfernt von der Oberfläche anneh- en kann, erhält man bei Vergleichung der von Helmholtz[1]) aus eser Voraussetzung abgeleiteten Rechnungsresultate mit den Beobach- ngswerthen von Giese eine nur sehr ungenügende Uebereinstimmung.

Noch directer haben Clark Maxwell und nach ihm Hopkinson[2]) e Rückstandsbildung mit den Verhältnissen der unvollkommenen Elasti- tät verglichen, wie sie von Boltzmann entwickelt worden sind.

Ist ein Draht zur Zeit t nach Beginn der wirkenden Kraft um $\vartheta_t{}^0$ rdirt, so ist das den Draht tordirende Kräftepaar L_1 nach letzterem cht nur proportional der Torsion ϑ_t, sondern noch von den vorher- gangenen Torsionen abhängig, deren Wirkungen sich übereinanderlegen. t letztere Torsion zur Zeit $t - \omega$ gleich $\vartheta_{t-\omega}$, so kann man:

$$L_t = a\vartheta_t - \int_0^\infty \vartheta_{t-\omega} f(\omega)\, d\omega$$

hreiben, wo $f(\omega)$ für Glas nahezu A/ω ist, und A für geringe Werthe n ω einen constanten, bei grossem ω stark abnehmenden Werth hat.

In ähnlicher Weise drückt Hopkinson das mit dem Elektrometer messene Potential der freien Elektricität zur Zeit t durch die durch e dielektrische Polarisation der Theilchen bedingte und durch die je- eilige Capacität dividirte Oberflächenladung y_t und den Einfluss der rherigen Polarisationen zu den Zeiten $t - \omega$ aus:

$$x_t = y_t - \int_0^\infty y_{t-\omega}\, \varphi(\omega)\, d\omega \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

ler umgekehrt y_t durch die entsprechende Formel:

$$y_t = x_t + \int_0^\infty x_{t-\omega}\, \psi(\omega)\, d\omega \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

o die Function $\psi(\omega)$ mit wachsendem ω abnimmt.

Von dieser Anschauung aus müsste also die Function $\psi(\omega)$ für alle erthe von ω bestimmt werden, um eine vollständige Darstellung des anges der Erscheinung zu haben.

Hierzu wurde einmal die innere Belegung einer Flasche durch Ver- indung mit dem einen Pol einer Säule auf einem bestimmten Potential

[1]) Helmholtz, s. Giese, Wied. Ann. 9, p. 197, 1880*. — [2]) Hopkin- on, Phil. Trans. 167, p. 599, 1876*.

V erhalten und dann durch Beobachtung von 5 zu 5 Secunden die Abnahme derselben bestimmt. Dieselbe war $dx/dt = BV$, wo B eine Constante ist und $\psi(\infty)$ ergiebt. Dann wurde die Flasche nur eine Secunde geladen und der Abfall des Potentials in zwei Secunden beobachtet, woraus man annähernd den Werth $\psi(0)$ berechnen kann.

Darauf wurde die Flasche lange Zeit hindurch durch Verbindung mit dem Pol einer Säule auf constantem Potentialniveau erhalten, dann entladen und das sich bildende Residuum von 10 zu 10 Minuten beobachtet. Man erhielt auf diese Weise $dx_t/dt = V(\psi[t] - B)$. Dann wurde die Flasche kurze Zeit τ geladen, entladen, von Zeit zu Zeit isolirt, und die Abnahme der Ladung gemessen, welche $dx_t/dt = V[\psi(t) - \psi(\tau + t)]$ abgiebt. Endlich wurde auch die Flasche die Zeit t_1 hindurch geladen und die Zeit t_2 hindurch die Ladung umgekehrt und wieder die Abnahme der Ladung gemessen, woraus

$$dx_t/dt = V(\psi[t] - 2\psi[t_2 + t] + \psi[t_1 + t_{11} + t])$$

folgt. — Die Versuche enthalten viele Fehlerquellen, scheinen aber mit obigen Formeln im Allgemeinen übereinzustimmen.

Auch hat die Temperatur ϑ einen sehr bedeutenden Einfluss. Der Werth B steigt bei einer Flasche nach der Formel $\log B = a + b\vartheta$. Die Werthe $\psi(t) - B$ (ψ für 1 Secunde) scheinen mit steigender Temperatur zuzunehmen.

Werden die Dielektrica erschüttert, während sie elektrisirenden 129
Einflüssen ausgesetzt sind, so wird dadurch ihre dauernde Ladung befördert.

Wird eine kreisförmige lackirte Glas- (auch Schellack-) platte nahe dem Umfang befestigt und mit einem Bogen angestrichen und ihr eine positiv geladene Platte genähert, so soll nach Cantoni[1]) die Platte auf beiden Seiten dauernd negativ geladen werden.

Ohne Schwingungen wird die Platte nicht elektrisch.

Wird eine geladene Glasplatte in Schwingungen versetzt, so verliert sie ihre Ladung. Schellackplatten sind dabei resistenter.

Werden der Glasplatte von beiden Seiten entgegengesetzt geladene Metallplatten genähert, so ladet sie sich auf denselben bei dem Schwingen entgegengesetzt; die Wirkung der negativen Elektrode überwiegt dabei.

Werden zwei Glasplatten zwischen zwei Metallplatten gelegt, welche beide möglichst gleich stark entgegengesetzt elektrisirt werden, und dann zwischen sie eine dritte Glasplatte geschoben, das ganze System durch einen Holzhammer in Schwingungen versetzt und die mittlere Glasplatte herausgenommen, so ist sie ebenfalls an den beiden Seiten entgegengesetzt den ihnen zugekehrten Metallbelegungen geladen. Legt

---

[1]) Cantoni, Rendiconto Lomb. [2] 6, p. 243, 1873*.

man die mittlere Platte umgekehrt zwischen die beiden anderen (platten, so kann man ihre Ladung beliebig umkehren.

Eine Platte von Schellack eignet sich zu diesen Versuchen schl wohl aber kann man mit Vortheil die beiden auf den Metallplatten genden Glasplatten durch Schellackplatten ersetzen.

Da die durch äussere elektrische Einflüsse dielektrisch gericht Molecüle sofort nach Aufhebung der elektrischen Kraft wieder in Gleichgewichtslagen zurückkehren, können diese Phänomene nicht Weiteres auf eine Einstellung derselben zurückgeführt werden, wenn nicht annehmen will, dass durch die Erschütterungen die Molecularkı so sehr verändert werden, dass die Molecüle nach denselben dauernd Lagen bewahren. Auch könnte durch die Erschütterungen in ir einer Weise der Uebergang der Elektricitäten von Molecül zu Mol befördert werden.

30 Nach Hopkinson[1]) bewirken Erschütterungen auch ein Wie auftreten des Rückstandes.

Er bedient sich zu diesen Versuchen einer mit concentrirter Scl felsäure halb gefüllten und auf einem isolirten, mit der Säure gefü Glasteller stehenden Flasche, welche nach der Ladung und der Entlad durch einen Ω förmigen Draht mit dem Quadrantelektrometer verbu wird. Beim Klopfen der Flasche wird die Nadel desselben etwa Mal so stark abgelenkt als vorher.

Diese Erscheinung kann sehr wohl secundär auch davon herrül dass bei den Erschütterungen die Contactstellen der Säure und des ses namentlich am Rande sich ändern und dadurch der Uebergang Elektricität von letzterem zu ersteren erleichtert wird. Einen d gesuchten directen Nachweis, dass das Glas der geladenen Flasche in Folge der Richtung der Molecüle in einer Art Spannung sich befä die durch die Erschütterung partiell aufgehoben würde, dürften sie n ohne Weiteres liefern.

---

1) Hopkinson, Phil. Mag. [5] 2, p. 314, 1876*; auch Proceed. Royal 25, p. 496, 1876*.

Zweites Capitel.

Töne beim Elektrisiren. Aenderung des Volumens, der Gestalt, der Cohäsion und des optischen Verhaltens.

Berühren die Belegungen einer Franklin'schen Tafel, einer Leyde- 131
ner Flasche oder eines Condensators das zwischenliegende Medium nicht vollständig, so werden sie bei jeder Ladung gegen letzteres hingezogen und nehmen bei der Entladung ihre frühere Lage wieder an.

Hierdurch können sie in Schwingungen gerathen und Töne von sich geben.

Man kann diese Bewegungen direct sehen, wenn man gegen die beiden Seiten einer vertical gestellten Glasplatte Stanniolblätter legt, welche nur an den Ecken angeklebt sind, und dieselben mit den beiden Conductoren einer Holtz'schen Elektrisirmaschine verbindet, deren Entladungskugeln einen kleinen Abstand von einander haben. Bei jeder Ladung und jedem Funkenübergang oscilliren die Stanniolblätter hin und her.

In ähnlicher Weise hat auch schon Knochenhauer[1]) beobachtet, wenn man eine Batterie durch einen Drahtkreis schliesst, neben dem ein zweiter Drahtkreis liegt, dessen Enden zu der äusseren und inneren Belegung einer zweiten „Nebenbatterie" führen, dass bei jeder Entladung der ersten Batterie in Folge der im zweiten Kreise inducirten Ströme die Nebenbatterie tönt, und zwar um so kräftiger, je stärker die Inductionswirkungen sind.

Die Töne zeigen sich namentlich auch an den grossen Condensatoren der Inductorien, welche aus vielen mit Stanniolblättern abwechselnd geschichteten lackirten Papier- oder Hartgummiblättern bestehen, bei ihrer abwechselnden Ladung und Entladung[2]). Bei Anwendung von Inducto-

---

[1]) Knochenhauer, Pogg. Ann. 90, p. 189, 1853*. — [2]) Pollard, Dingl. Journ. 232, p. 90, 1879*; Beibl. 3, p. 655*.

[illegible] Leitung [illegible] wird), so [illegible] durch [illegible] Dol-

[illegible] elek- [illegible] werden [illegible] von [illegible] elektrischen [illegible] beim

[illegible] 16. [illegible] 4. p. 74[illegible]. — [illegible] Neues Telephon, System [illegible] Ausstellung zu Paris 1881[illegible]. Die nähere [illegible] [4]) Vergl. W. Thomson. l. c. Hittorf,

Magnetisiren durch die Lagerungsänderungen der magnetischen Molecüle Töne von sich geben.

In einzelnen Fällen kann die Elektrisirung von Condensatoren zu Gestalts- und Volumveränderungen Veranlassung geben. 133

Schon Fontana[1]) beobachtete, dass beim Elektrisiren einer Leydener Flasche ihr innerer Raum grösser wird. In ähnlicher Weise fand Volpicelli[2]), dass wenn man eine elektrisirte Kugel der einen Kugel eines Rumford'schen Thermoskopes nähert, sich der Index des Instrumentes gegen diese Kugel hinbewegt, auch wenn dieselbe mit einem abgeleiteten Stanniolblatt bedeckt ist.

Auch Govi[3]) sah, dass in Thermometern, welche mit Wasser, Salpetersäure oder Alkohol gefüllt waren, die Flüssigkeit beim Elektrisiren der Reihe nach immer stärker fiel; dass darin Aether stieg und dann fiel, Quecksilber keine Wirkung zeigte und dass beide Elektricitäten dabei gleich wirkten.

In ähnlicher Weise hat Duter[4]) eine grosse an ein Capillarrohr angeblasene Thermometerkugel innen mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt und aussen mit einem Stanniolblatt umgeben oder in ein allseitig geschlossenes, mit einer leitenden Flüssigkeit gefülltes Glasgefäss eingesetzt, an welches ebenfalls eine Capillarröhre angeblasen war. Während beim Elektrisiren die Flüssigkeit in der Röhre der inneren Kugel sank, stieg sie in der Röhre des äusseren Gefässes sowohl bei positiver, wie bei negativer Ladung. Nach der Entladung trat der frühere Zustand wieder ein. 134

Werden zwei gleich grosse, mit Wasser gefüllte und mit Stanniol bekleidete Glaskugeln von 0,25 cdm Inhalt und resp. von 0,8 oder 0,5 mm Wandstärke bis zu verschiedener Schlagweite s der auf ihren beiderseitigen Belegungen angehäuften Elektricitätsmengen geladen und das Sinken des Wassers in der angeschmolzenen Thermometerröhre in Theilstrichen n (1 Theil = 0,25 cmm) beobachtet, so ergab sich z. B.:

	s	4	6	8	10	12	15
(0,8 mm)	n	1	2,20	3,80	6,00	8,60	—
	n (ber.)	0,98	2,16	3,84	6,00	8,64	13,50
(0,5 mm)	n	—	1,40	2,40	3,75	5,40	7,30
	n (ber.)	—	1,35	2,40	3,75	5,40	7,35

Setzt man die Schlagweite der Potentialdifferenz V an beiden Belegungen proportional, so ist die Senkung n der Flüssigkeit im Inneren

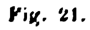
1) Fontana, Lettere inedite di Volta. Pesaro, p. 15, 1831*. — 2) Volpicelli, Archives de Genève 32, p. 323, 1856*. — 3) Govi, N. Cimento 21, p. 18, 1866. — 4) Duter, Compt. rend. 87, p. 828, 960, 1036, 1878*, 88, p. 1260, 1879*; Beibl. 3, p. 284, 4, p. 54*.

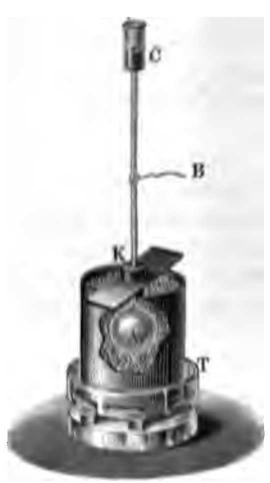
[illegible] nahe dem Quadrat der Potentialdifferenz direct und der Wandstärke [illegible] umgekehrt proportional, also:

$$s = const \frac{V^2}{e}.$$

Bei sehr (1 mm) dicken Glaskugeln nimmt man daher keine Senkung [illegible] wahr.

Ausführliche Versuche hierüber hat Quincke[1]) angestellt. Glaskugeln, [illegible] 21, von 40 bis 60 mm Durchmesser und 0,2 bis 1 mm Wandicke (welche aus dem Durchmesser und Gewicht der leeren Kugel und dem specifischen Gewicht des Glases berechnet wurde), waren an eine Thermometerröhre von 200 mm Länge und 0,2 bis 0,4 mm Durchmesser angeschmolzen, in welche in der Mitte in einer erbsengrossen Erweiterung ein Platindraht *B* eingeschmolzen war. Die Apparate wurden bis oberhalb *B* mit einer Flüssigkeit gefüllt, wozu auf dieselben ein weiteres mit derselben erfülltes Röhrchen *C* aufgesetzt und die Kugel abwechselnd erwärmt und abgekühlt wurde. Der Theil des Rohres unter *B* bis zur Kugel war mit geschmolzenem Schellack überzogen.


Fig. 21.



Dieser Apparat war mittelst eines Korkes in einen mit Schnee oder zer[illegible]senem Eis und Wasser gefüllten Metallbecher eingesetzt, welcher auf [illegible] mittelst zweier Siegellackstangen und eines Glasuntersatzes isolirten [illegible]schale *T* stand. Er wurde bei zu grossem Gewicht, z. B. bei der [illegible] mit Quecksilber, durch einen Dreifuss gestützt. Die Höhe der [illegible] im Capillarrohr wurde durch ein Mikroskop mit Ocularmikro[illegible] abgelesen.

[illegible] wurde durch einen Fallapparat von Riess (Thl. I, [illegible] Commutator mit der inneren Belegung einer aussen ab[illegible] Batterie verbunden, deren Ladung durch eine Lane'[illegible] war, und das Sinken der Flüssigkeit im Rohr [illegible] Mikroskop beobachtet. Die Senkung ist die gleiche, [illegible] Belegung des Thermometercondensators posi[illegible]. Bei der Ladung einer Flint[illegible] Wasser, die mit einer Batterie

[1]) [illegible]

von drei Leydener Flaschen von je 1000 qcm wirksamer Oberfläche und 3,2 mm mittlerer Glasdicke verbunden war, nachdem von der äusseren Belegung zwischen den 1 mm von einander entfernten, 20 mm dicken Kugeln der Lane'schen Flasche (von 490 qcm Oberfläche und 2,4 mm Glasdicke) 20 Funken übergegangen waren, betrug die auf die Volumeinheit reducirte Senkung $\Delta v / v = 10{,}45 . 10^{-6}$.

Die Senkung erfolgt bei Flintglasthermometern in etwa einer Secunde bis zum Maximum. Nach der Entladung steigt die Flüssigkeit wieder, um so langsamer, je länger das Thermometer elektrisirt war; auch bleibt wohl eine dauernde Volumenänderung übrig (weniger bei Flintglas, als bei Thüringer Glas).

Durch Einschaltung von hohlen dünnen Flintglasfäden voll Wasser 136
oder absolutem Alkohol zwischen der Batterie und dem Thermometercondensator wird die Senkung und die Geschwindigkeit des Sinkens der Flüssigkeit darin vermindert. Ist z. B. l die Länge der eingeschalteten Säule, $2r$ ihre Dicke, q die an der Maassflasche gemessene Elektricitätsmenge in der Batterie von sechs Flaschen, so betrug die Senkung I. bei einem Condensator aus Flintglas (Wandstärke $e = 0{,}321$ mm), II. aus Thüringer Glas ($e = 0{,}221$ mm):

	Metallschliessung	Wassersäule: $l = 100$ mm $2r = 1{,}5$ „	Alkoholsäule: $l = 140$ mm $2r = 0{,}82$ „
I. $q = 20$	3,392 in 1″	3,828 in 1″	1,601 in 20″
10	1,389 „ 1″	1,224 „ 1″	0,787 „ 20″
5	0,575 „ 40″	0,142 „ 60″	0,212 „ 60″
II. 20	13,26 „ 4″	11,54 „ 5,5″	4,97 „ 40″
20	9,90 „ 10″	9,24 „ 9,5″	4,97 „ 34″

Wurde in den Schliessungsbogen zwischen Condensator und Erde ein Spiegelgalvanometer mit 12000 Windungen eingeschaltet, so zeigte sich bei sorgfältiger Isolation an Flintglascondensatoren nur ein äusserst schwacher Strom; ein stärkerer bei Thüringer Glas, dessen Intensität i mit der Zeit stark abnahm, während die Senkung der Flüssigkeit mit der Zeit zu einem Maximum wuchs; seine Richtung war je nach der Ladung der Batterie verschieden; er wurde nicht durch Einschaltung einer Flüssigkeitssäule geschwächt, wie die Senkung der Flüssigkeit im Thermometercondensator. Bei derselben Dichtigkeit der Elektricität in der Batterie sind die Volumenänderungen der Thermometerkugel und die Stromstärke i grösser bei grosser Oberfläche der Batterie.

Stellt man den Apparat mit dem Capillarrohre nach unten auf und ındert dadurch den Druck auf die Glaswand um eine Wasserhöhe 439,2 mm, so ist cet. par. die Wirkung der Elektrisirung die gleiche bei aufrechter Stellung.

Bei Anwendung verschiedener Flüssigkeiten hat man ihre Reibung ler Capillarröhre zu berücksichtigen. Deshalb ist nur die Kugel mit elben zu füllen, in das Rohr aber stets die gleiche Flüssigkeit zu gen. Dann zeigen Wasser und Quecksilber cet. par. eine fast gleiche ımenänderung.

Wird das Capillarrohr mit derselben Flüssigkeit gefüllt, wie die el, so zeigt in Folge der Reibung Wasser die stärkste, Alkohol eine ngere Senkung, Quecksilber oft gar keine.

Nichtleitende Flüssigkeiten wie Terpentinöl zeigen keine Senkung.

Ersetzt man das äussere Gefäss durch eine ganz geschlossene, mit m Capillarrohr versehene Glasglocke, und elektrisirt das Wasser in elben, so ist bei gleicher Ladung die Senkung in dem an die Kugel setzten Capillarrohr ebenso gross, wie die Steigung in dem an dem eren Gefäss.

Wurde die äussere Wand der Kugel mit einem dünnen Silberüberzug 75.10^{-6} mm Dicke) versehen und dieselbe so in die leere, aussen is und Wasser stehende Glasglocke eingefügt, so war die Senkung gleiche, wie wenn die Glocke mit Eiswasser gefüllt wurde.

In Bezug auf den Einfluss des Volumens und der Wandstärke der eln giebt die folgende Tabelle einige Resultate, denen zugleich die ı den bekannten Methoden bestimmte Capacität der Kugeln beiıgt ist:

Wanddicke	Durchmesser	Volumen	Elektrische Capacität	Volumenänderung in Millionteln des ursprünglichen Volumens bei 0°: $10^6 \Delta v/v$						
der Glaskugel				Sechs Leydener Flaschen mit Elektricitätsmenge				Drei Leydener Flaschen mit Elektricitätsmenge		
mm	mm	ccm		40	20	10	5	20	10	5
				Englisches Flintglas						
142	46,5	48,32	1,955	—	9,865	2,984	—	—	—	—
207	51,2	70,49	1,531	—	9,036	2,669	0,936	—	7,353	1,756
258	56,45	97,09	2,110	—	7,278 5,703	2,300	0,657	—	5,403	1,559
321	44,67	40,10	0,866	—	5,593 4,874	 1,579	 —	 —	4,822 3,750	 1,419
297	60,20	116,36	—	—	5,425	1,600	—	—	4,100	—
271	55	90,90	1,820	—	4,533	1,589	—	—	3,651	—
219	52	75,34	1,248	—	3,631	1,154	—	—	3,228	—
86	62,1	124,44	2,120	—	3,258	—	—	—	—	—
46	47,1	55,82	1	12,82	3,149	0,940	0,279	10,45	2,989	—
07	56,1	89,43	0,966	3,485	0,866	0,287	—	2,678	0,728	0,264
91	57,95	96,98	0,610	1,145	0,273	0,069	—	1,028	0,281	0,083
				Thüringer Glas						
20	38,35	24,00	1,950	—	12,06 11,32	3,884 3,179	1,341	—	—	2,900
338	72,50	185,50	(0,474)	—	5,010	1,327	—	—	2,797	0,727
283	44,44	40,64	0,840	—	4,246 3,741	0,651 0,569	 0,032	 —	 —	 —
294	42,00	38,84	0,872	—	5,459	1,746	0,443	—	4,271	1,453
494	41,87	31,93	—	5,683	2,102	—	—	—	—	—
590	26,60	8,88	—	4,323	2,746 2,196	1,990 0,618	 0,412	 —	 —	 —
700	49,10	61,16	0,397	2,787	0,755	—	—	2,669	0,789	—

In Anbetracht der Unsicherheit der Bestimmung der Wanddicke der Kugeln schliesst hiernach Quincke, dass die Volumenänderung mit abnehmender Wandstärke zunimmt, dass sie bei gleicher Wanddicke dem inneren Raum der Kugeln proportional ist und bei Thüringer Glas nur

ig kleiner ist, als bei Flintglas, trotz der verschiedenen Leitungs-
gkeit der Glassorten.

Indess sind die für 1 mm Wanddicke berechneten Werthe $\Delta v/v$ Röntgen[1]) für Flintglas 0,024 bis 0,163, für Thüringer Glas 9 bis 0,452, was auch bei der Erwärmung des Thüringer Glases h die Leitung erklärlich wäre (s. w. u.).

Die Volumenänderung des Thermometercondensators sollte cet. par. Quadrat der auf der Einheit seiner inneren Fläche angehäuften tricität proportional sein. Ist also die Batterie so gross, dass die citát des Thermometercondensators gegen ihre Capacität sehr klein , so würde die Volumenänderung auch dem Quadrat der Elektrici- resp. dem Potentialniveau darin direct entsprechen, wie auch Duter nden. Da indess nachweislich die Capacität des Thermometercondenrs der der Batterie gleich sein oder sie noch übertreffen kann, so ist es letztere Verhältniss nicht mehr richtig; das Sinken findet nicht r proportional der Ladung der Batterie bei verschiedener Grösse elben statt.

Wird die innere Belegung[2]) einer aussen abgeleiteten Batterie mit Platindraht des Thermometercondensators verbunden und von dem ndungsdraht eine Ableitung zur Erde hergestellt, die durch ein Funkenmikrometer unterbrochen ist, so sinkt im Condensator die Flüssigkeit ... Uebergange eines Funkens in letzterem. wo sie dann plötz- ... ist auch hier die Volumenvergrösserung nicht pro- ... der Schlagweite und Wanddicke, da sich je nach ... des Mikrometers die Capacität des leitenden ... Elektricitätsvertheilung auf demselben ändert ... dem Funkenübergang nicht ganz der Schlag-

... mit dem Metallbecher in ... Metallcylinder erwärmt, ... bei gleicher Ladung. ... Schlagweite für 0° und ... resp. 4,940 und ... für 0° und 33,4° ... und 13,970. ... Fällen etwa ... Capacität der Con- ... Thüringer Glas

... p. 189.

Auch an krystallisirten Körpern hat Quincke (l. c.) die erwähnten Phä- 144
nomene wahrgenommen, indem er z. B. eine runde Glimmerplatte auf den Rand eines Glastrichters kittete und den Hals desselben mit einem Uförmigen Steigrohr verband, in welches ein Platindraht eingeschmolzen war. Das Rohr wurde mit Wasser gefüllt, das Glimmerblatt angehaucht und mit Goldblatt bedeckt. Wurde der Platindraht und das Goldblatt, letzteres durch einen hohlen Glasfaden voll Wasser mit eingeschmolzenem Platindraht und den Fallapparat mit der positiv geladenen Batterie im einen oder anderen Sinne verbunden, so sank das Wasser im Rohr, und zwar aus den bereits §. 138 angeführten Gründen weniger schnell als proportional dem Quadrat der Elektricitätsmenge; auch war die Senkung grösser, wenn das Wasser elektrisirt, das Goldblatt abgeleitet wurde, als umgekehrt.

Das von der gekrümmten Glimmerplatte reflectirte Bild eines kreisrunden Gegenstandes wird bei starker Elektrisirung elliptisch, was, wenn nicht secundäre Umstände wirken, möglicher Weise auf ein ungleiches Verhalten derselben nach verschiedenen Richtungen schliessen lässt.

Diese Volumenänderung des zwischen der gekrümmten Glimmerplatte und dem Trichterbassin liegenden Raumes ist etwa zehnmal so gross, als sich für eine gleichdicke Glasplatte ergeben würde, wenn man annimmt, dass die Wirkung umgekehrt proportional dem Quadrat der Dicke wäre. — Auch Quarzplatten zeigten dasselbe Verhalten, nur wurden sie leicht durchschlagen; Gypsplatten gaben kein Resultat.

Kautschukröhren, die am einen Ende durch ein zugeschmolzenes 145
Glasrohr, am anderen durch eine Capillarröhre mit eingeschmolzenem Platindraht geschlossen und mit Wasser gefüllt waren, leiteten die Elektricität schnell ab; geht dabei der Elektricitätsstrom von innen nach aussen, so sinkt die Flüssigkeit im Capillarrohr; geht er von aussen nach innen, so steigt sie, indess weniger stark. Es combinirt sich hier also die Fortführung der Flüssigkeit durch den Strom durch den Kautschuk hindurch und die Volumenvermehrung des Kautschukschlauches durch die elektrische Ladung. Bei halber Länge des Schlauches werden die Hebungen und Senkungen der Flüssigkeit halb so gross. Ist der Kautschuk längere Zeit benetzt, so nimmt seine Leitungsfähigkeit ab, die Entladungszeit der Batterie wird grösser und die Volumenänderung kleiner.

Die halbe Summe von Hebung und Senkung, welche als Maass für die unabhängig von der Fortführung der Flüssigkeit stattfindende Volumenänderung angesehen werden kann, ist wiederum nahezu proportional dem Quadrate der Potentialdifferenz an beiden Belegungen. Cet. par. ist die Volumenzunahme für frischen Kautschuk mehr als zehnmal grösser als für solchen, der zwei Tage mit Wasser benetzt war, etwa ebenso gross, wie bei Glas.

Nach Versuchen von Korteweg und Julius[1]), welche verschiedene ⊢ förmigen Röhren versehene geölte Kautschukschläuche voll Wasser Vasser hineinhängten und aussen und innen durch Verbindung mit Elektroden einer Holtz'schen Maschine luden, ist ebenfalls die ımenzunahme dem Quadrat der Schlagweite direct, dem Quadrat Wandstärke umgekehrt proportional und bei Vergleichung mit der ımenänderung von Glasröhren auch nahe proportional dem Elastici- coefficienten.

Wie das Volumen, so wird auch die Länge von Condensatoren m Elektrisiren geändert.

Um dies nachzuweisen, wendet Righi[2]) eine $^3/_4$ bis 1 m lange, innen aussen mit Stanniol oder Flüssigkeiten umgebene verticale Glasröhre die oben befestigt ist und unten eine Spitze trägt, welche gegen einen einem Spiegel versehenen Fühlhebel drückt, in dem das Bild einer a beobachtet wird. Werden die Belegungen durch eine Holtz'sche chine geladen, während sie mit einem Funkenmikrometer verbunden , dessen Kugeln wenige Millimeter von einander stehen, so dehnt die Röhre bei der Ladung, und diese Dehnung verschwindet nicht rt nach der Entladung. Letztere Wirkung soll von einer Erwärmung Glases herrühren. Bei directer Messung der Potentialdifferenz mit- ; eines Elektrometers ergiebt sich, entsprechend den Versuchen von ;er, die vorübergehende Verlängerung proportional dem Quadrat der ntialdifferenz und umgekehrt proportional der Dicke des Glases. Eine re von 1 m Länge und 1 mm Dicke verlängert sich etwa um $^1/_{500}$ mm einer Potentialdifferenz, die einer Schlagweite von 10 mm zwischen singkugeln von 15 mm Durchmesser entspricht. Diese Verlängerung twa $^1/_4$ so gross, als die durch die Erwärmung der Röhre um 1° C. irkte.

Bei Ladung der Röhren durch die alternirenden Ströme eines In- :oriums tönen sie zuweilen.

Bei vulcanisirtem Kautschuk kann man die Verlängerung beim Elek- ren nach Röntgen[3]) sehr gut in folgender Weise zeigen:

Ein etwa 16 cm breiter und 100 cm langer, rechteckiger, dünner, er Kautschukstreifen wird oben und unten in Holzleisten einge- nmt, an der einen aufgehängt und an der anderen durch Gewichte die doppelte Länge gestreckt. Fährt man mit zwei mit den Polen Holtz'schen Maschine verbundenen isolirten und parallel ge- enen Spitzenkämmen an beiden Seiten des Streifens herunter, so s die Kämme ihn nicht berühren, so dehnt er sich allmählich um

[1]) Korteweg und Julius, Wied. Ann. 12, p. 647, 1881*. — [2]) Righi, ipt. rend. 88, p. 1262; Mem. di Bologna 10, p. 407, 1879*; Beibl. 4, p. 55*. — öntgen, Wied. Ann. 11, p. 786, 1880*.

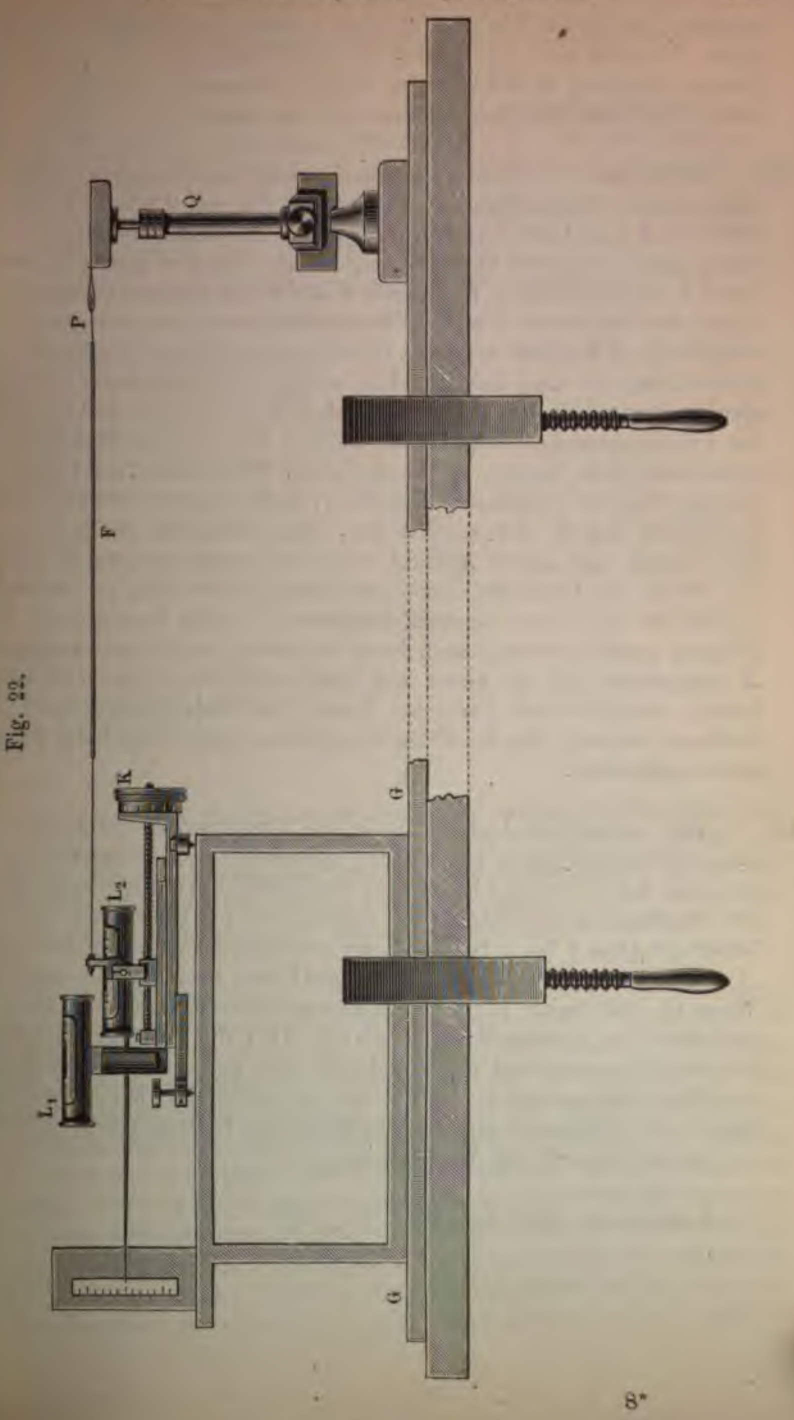


Fig. 22.

mehrere Centimeter, wie man an einer nebenstehenden Scala be‹ kann. Entladet man den Streifen durch Entlangführen der nunn geleiten Kämme, so zieht er sich wieder zusammen. Auch hi‹ keine Elasticitätsänderung, sondern nur der Druck.

148 Auch diese Verhältnisse hat Quincke[1]) ausführlicher un‹ Dünne hohle Flintglasfäden *F*, Fig. 22 (a. v. S.), von 0,2 bis 2 mn messer und 1 bis 1,5 m Länge wurden innen und aussen versilbert einem Ende von ihrem Silberüberzug befreit. Daselbst wurde ei‹ draht *P* eingeschmolzen. Ein solcher Faden wurde horizontal ausg indem der Platindraht *P* mittelst eines daran befestigten, mit ges‹ nem Schellack lackirten massiven Glasfadens von 1,5 mm Durchme 30 mm Länge in einen Haken endete, welcher an einem Stativ *Q* l werden konnte. In das andere Ende des Fadens war ein lackirt‹ tes Flintglasröhrchen eingekittet, welches durch einen Steigbi Achatrinne (wie bei der Aufhängung der Wagschalen am Bal der mit Zeiger *Z* versehenen drehbaren Libelle L_2 eines Oertlin Fühlhebels angriff, der mittelst der festen Libelle L_1 horizont den konnte. Der ganze Apparat stand auf einem Streifen Spi *G*. Wurde der Glasfaden innen und aussen elektrisirt, so ver er sich, die Libelle mit Zeiger *Z* neigte sich. Durch Beobachtun Neigung (welche eventuell auch durch Verstellung der Mikrometers *K* compensirt und so direct auf Längenänderungen reducirt konnte) mittelst eines Fernrohrs konnte die Verlängerung des bestimmt werden. Die Resultate entsprachen ganz denen beim ' metercondensator.

149 Mit wachsender Ladung findet die Verlängerung im Allg um so schneller statt, je grösser die Potentialdifferenz an den Bel [illegible] nach der Entladung bleibt eine rückständige Verlängerung, [illegible] ursprünglichen Verlängerung wächst und bei Flintglas 1 b [illegible] Glas 2 bis 7 Milliontel der ursprünglichen Länge bet [illegible] verschiedener derartiger Fäden in der früher er [illegible] (§. [illegible]) nahm wie bei den Thermometercondensatoren [illegible] den Versuchen von Righi (§. 146) die Verlängerung [illegible] proportional der Wanddicke und proportional dem [illegible] menge in der Batterie zu, wuchs aber bei gleich [illegible] mit der Oberfläche der Batterie (vergl. § [illegible] die Verlängerung

[1]) [illegible]

Wanddicke	Aeusserer Durchmesser	Länge	Verlängerung in Milliontel der ursprünglichen Länge bei 17° C.								
der Glasfäden			6 Leydener Flaschen mit Elektricitätsmenge					3 Leydener Flaschen mit Elektricitätsmenge			
mm	mm	mm	10	20	30	40	60	5	10	15	20
					Englisches Flintglas						
0,056	0,290	645	2,93	10,86	—	—	—	—	—	—	—
0,091	—	700	1,06	4,31	—	—	—	—	—	—	—
0,173	1,101	691	1,10	3,11	5,02	10,78	—	—	2,19	4,56	8,65
0,126	—	1102	0,99	2,80	5,71	—	—	0,72	2,17	4,41	—
0,164	0,964	1050	—	1,75	3,80	5,84	—	—	1,33	—	4,18
0,159	0,760	1130	0,35	1,30	—	—	—	—	0,95	1,66	—
0,194	1,160	770	—	1,71	2,17	5,18	9,75	—	1,03	1,81	—
					Thüringer Glas						
(0,084)	0,454	1100	3,22	7,26	—	—	—	—	6,16	—	—
(0,097)	0,410	1100	3,30	11,91	27,29	—	—	2,29	7,06	16,95	—
0,186	0,992	1100	—	3,59	7,50	10,74	—	—	—	—	—

Bei Versuchen analog denen des §. 142 wuchs wiederum die Verlängerung nahe proportional dem Quadrat der Schlagweite (soweit dieselbe der Potentialdifferenz im Condensator entspicht). Auch ist die Verlängerung der Fäden die gleiche und erfolgt gleich schnell, mögen sie sich in Luft oder in einer mit Wasser gefüllten Röhre befinden.

Wird eine Flintglasröhre von 3 mm Dicke mit etwas excentrischem 150
Hohlraum unten zu einem etwa 400 mm langen Faden ausgezogen, so krümmt er sich. Wird die Röhre in dem Deckel eines mit Wasser gefüllten Gefässes befestigt, in welchem der unten geschlossene und mit Wasser gefüllte Faden nach unten hängt, und der so gebildete Condensator innen oder aussen elektrisirt und andererseits abgeleitet, so krümmt sich der Faden noch mehr, indem seine dünnere an der convexen Seite liegende Oberfläche sich mehr dehnt, als seine dickere an der concaven Seite. Die Verschiebung des unteren Endes kann mehrere Millimeter betragen. Man kann sie bei der Fig. 23 (a. f. S.) gezeichneten Form des Apparates, bei welchem der Faden in einer Flasche hängt, auf die oben ein weites Glasrohr und an zwei gegenüber liegenden Seiten vor dem Ende

des Fadens Spiegelplatten gekittet sind, mittelst eines Mikroskops mit Ocularmikrometer beobachten. Auch kann dieser Apparat als Glasfaden-Elektrometer dienen.

151 Bei analogem Verfahren, wie in §. 142, ergeben sich die entsprechenden Resultate. Die Ausschläge sind proprotional dem Quadrate der Schlagweite, wenn die Capacität der Fäden gering ist.

Fig. 23.



Wurden zwei Fäden neben einander mit der Batterie verbunden, von denen der eine mit Wasser, der andere mit Luft umgeben war, so standen die Ausschläge nahezu in demselben Verhältniss, wie wenn beide mit Wasser umgeben sind (wobei der Auftrieb des Wassers auf die Fäden zu berücksichtigen ist). Die Umgebung hat also wiederum keinen Einfluss.

Wurde ein Faden in einen Zinkcylinder mit zwei Glasfenstern voll Wasser eingehängt und derselbe erwärmt, so wuchs cet. par. der Ausschlag des unteren Endes z. B. bei einem Flintglasfaden bei der Erwärmung von 18,3 bis 91,4^0 resp. von 0,61 bis 4,20 Scalentheilen bei einer Schlagweite von 1 mm; von 7,7 bis $>$ 60 Scalentheilen bei 4 mm Schlagweite; ferner bei einem Faden von Thüringer Glas bei 4 mm Schlagweite von 1,2 bis 38,2^0 von 2,26 bis $>$ 30 Scalentheilen). Der Ausschlag bei der Temperatur t ist nahezu $H_0\,(1 + ht)$, wo die Anfangstemperatur gleich Null gesetzt ist.

Auch wenn man den Fadencondensator direct mit der inneren Belegung der Batterie verbindet, steigt wiederum der Ausschlag nahe proportional dem Quadrat der Elektricitätsmenge und zwar um so schneller, je grösser die Elektricitätsmenge und je höher die Temperatur ist. Nach Aufhebung der Elektrisirung kehrt der Faden wieder in seine frühere Lage zurück; bei Flintglas plötzlich, bei Thüringer Glas langsam unter Zurücklassung einer dauernden Wirkung.

152 Zur Vergleichung der Volumen- und Längendilatation[1]) wurde an eine horizontale Flintglasröhre AE, Fig. 24, von circa 1 m Länge und 10

---

[1]) Quincke, l. c., p. 515*.

bis 11 mm Durchmesser ein verticales mit einem eingeschmolzenen Platindraht B versehenes Capillarrohr AC von 0,5 mm Durchmesser angeschmolzen. Die Röhren wurden mit Wasser gefüllt. Auf das Ende E des Rohres war ein aufgeschlitzter Messingring gesetzt, der einen rechtwinklig gebogenen über eine Elfenbeinrolle gehenden Glasstab HG trug, welcher gegen den Fühlhebel (§. 148) drückte. Das Rohr AE war in einem mit Wasser gefülltem Troge von Zinkblech in einem aufgeschlitzten Kork bei A befestigt.

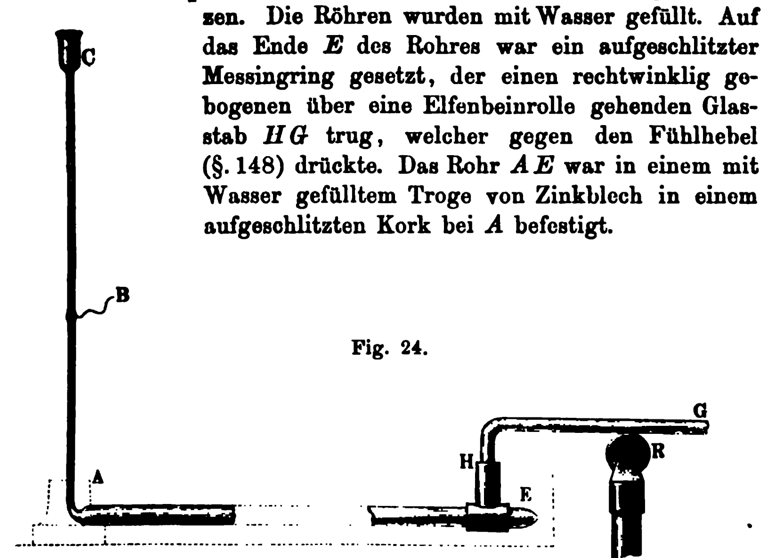


Fig. 24.

Beim Elektrisiren des Platindrahtes am Capillarrohr und Ableiten des Zinktroges ergab sich:

Temperatur	Wandstärke des Gefässes (mm)	Durchmesser des Gefässes (mm)	Länge des Gefässes (mm)	Volumen des Gefässes (ccm)	Elektrische Capacität	Volumenänderung $\frac{\Delta v}{v} 10^6$ bei der Elektricitätsmenge 20	40 Vol.	60 Vol.	Längenänderung $\frac{\Delta l}{l} 10^6$ bei der Elektricitätsmenge 20	40 Lin.	60 Lin.
0°	0,362	10,87	790	88,0	1,210	—	1,715	2,674	—	0,515	0,819
0°	0,426	11,80	1072	144,3	1,632	0,355	0,976	1,339	0,108	0,309	0,455
15,0°	0,453	11,17	1089	126,1	1,563	0,291	0,764	1,369	0,092	0,244	0,424
0°	0,538	11,20	1843	104,0	1,471	—	—	0,754	—	—	0,232
13,5°	0,621	12,04	1905	165,0	2,722	0,129	0,412	0,893	0,037	0,149	0,278

Aehnliche Resultate ergeben sich bei Veränderung der Schlagweite. Die Volumenänderung ist also nahe die dreifache von der Längenänderung. Die elektrische Ausdehnung findet demnach nach allen Seiten gleichmässig statt[1]).

153 Zugleich mit diesen Vorgängen wird die Elasticität der dielektrischen Körper geändert. In Folge dessen ändern sich auch die ihnen durch isolirende Kräfte ertheilten Deformationen, wie Quincke in folgender Weise gezeigt hat.

Man hängt an einem verticalen, aussen und innen versilberten hohlen Glasfaden von etwa 1 m Länge und 0,1 bis 0,9 mm Durchmesser einen Magnetstab mit Spiegel in einem Gehäuse in horizontaler Lage auf und lenkt ihn durch Drehung des Aufhängepunktes des Fadens um einen Winkel φ aus dem magnetischen Meridian ab. Beim Elektrisiren der Belegungen des Fadens dreht sich der Magnet wieder zum Theil um einen Winkel $\Delta\varphi$ dem Meridian zu. Die Torsionskraft nimmt also ab. Auch kann man, um grössere Torsionen zu erhalten, unten an dem Gehänge des Glasfadens einen verticalen Stahldraht anbringen, der unterhalb in einer drehbaren Klemme befestigt ist, und durch Drehung der letzteren den Draht und Faden tordiren. — Die Abnahme der Torsion $\Delta\varphi/\varphi$ ist wiederum bei dem §. 135 erwähnten Ladungsverfahren nahe proportional dem Quadrat der Potentialdifferenz an beiden Belegungen und nimmt mit der Dicke der Glaswand ab.

Sie ist etwa 100 Mal grösser als die Verlängerung. Bei häufigerem Elektrisiren und Entladen nehmen bei Flintglas die Werthe $\Delta\varphi$ ab; bei Thüringer Glas sind dieselben sehr schwankend.

154 Bei Kautschuk nimmt ebenso wie bei Glas die Torsionskraft ab, bei einem Glimmerstreifen von 870 mm Länge, der aus einzelnen 30 mm breiten und 0,039 mm dicken Platten zusammengeklebt und einerseits mit Goldblatt belegt ist, nimmt dagegen beim Elektrisiren der unbelegten Seite durch Hinüberfahren mit einem elektrisirten Spitzenkamme, während die belegte Seite abgeleitet ist, der Torsionswinkel ab, die Torsionskraft etwa um $^1/_{13}$ zu; ebenso nimmt sie bei einem Guttaperchaband von 1120 mm Länge, 30 mm Breite und 0,04 mm Dicke etwa um 0,003 des ersten Werthes zu.

Entsprechend der durch die Aenderung der Torsion nachgewiesenen Aenderung der Elasticität muss auch die Dehnung eines dielektrischen Körpers durch Gewichte bei der Elektrisirung sich verändern, bei Glimmer und Guttaperchabändern abnehmen, bei Glas und Kautschuk zu-

[1]) Siehe einen Einwand von Röntgen (Wied. Ann. 11, p. 771, 1880*), wonach die Annahme, dass die mittlere Schicht der Glaskugel ungeändert bleibt, nicht richtig ist; was erforderlich wäre, wenn die Volumenzunahme des Hohlraums der Volumenabnahme des Glases entspräche.

nehmen. Indess bieten die Versuche Schwierigkeiten, da zu den durch die Elasticitätsänderung bedingten Längsänderungen noch die 50- bis 100 mal grösseren bereits §. 146 erwähnten Verlängerungen hinzutreten.

Die dielektrische Ausdehnung der Körper kann auf verschiedene 155
Ursachen zurückgeführt werden.

Einmal kann der durch die dielektrischen Körper, die Thermometerkugeln hindurchgehende elektrische Strom dieselben erwärmen und so secundär die Ausdehnung veranlassen. Indess ist letztere von der Füllung und Umgebung des Glases mit verschiedenen Flüssigkeiten, Wasser, Quecksilber, unabhängig, obgleich dieselben die etwa erzeugte Wärme sehr ungleich fortleiten würden.

Man könnte ferner annehmen, dass durch die Elektrisirung die Elasticität des Dielektricums vermindert würde, so dass es nur durch den hydrostatischen Druck der auf ihm ruhenden Wassersäule geweitet würde. Dann müsste aber, wenn die Röhre des Thermometercondensators nach unten gerichtet wäre, durch den Zug der Wassersäule eine Verminderung des Volumens eintreten, was der Erfahrung widerspricht.

Ferner kann, was die nächstliegende Ursache ist, durch die Anzie- 156
hung der auf beiden Belegungen angehäuften Elektricitäten gegen einander das Dielektricum dazwischen zusammengepresst und so der von ihm umschlossene Raum geweitet werden, wie schon Volta (l. c.) vermuthete. Dass dieser Druck sehr bedeutend sein kann, haben wir schon Thl. I, §. 120 erwähnt.

Ist der innere Radius einer Hohlkugel r, der äussere r_1, die Potentialfunction innen und aussen $\pm V$, die Dicke der Kugelschale $r_1 - r = e$ und ihre Dielektricitätsconstante D, so ist der elektrische Druck gegen die innere Oberfläche der Kugel nach §. 121 gleich

$$P_1 = \frac{V^2 D}{8 e^2 \pi}.$$

Der äussere Druck wird analog mit Fortlassung der höheren Glieder

$$P_2 = \frac{V^2 D}{8 e^2 \pi}\left(1 - \frac{4e}{r}\right),$$

also

$$P_2 - P_1 = \frac{V^2 D}{2 e r \pi}.$$

Setzt man diesen Werth in die Formeln von Lamé[1]) für die Aenderung Δr des inneren Radius einer Hohlkugel:

---

[1]) Korteweg, Compt. rend. 88, p. 338, 1879*; Beibl. 4, p. 57*; siehe auch Boltzmann, Wien. Anz. 23, p. 211, 1880*.

$$\Delta r = \frac{r^3(P_1 - P_2) - 3r^2 \delta P_2}{3(3k - 2\mu) r^2 \delta} r + \frac{r^4(P_1 - P_2)}{12 \mu e p^2},$$

[illegible] wenn δ klein ist,

$$\Delta r = \frac{V^2 D r}{2 e^2 \varepsilon \pi},$$

[illegible] der umgekehrte Werth des Elasticitätscoefficienten nach Lamé ist. Die Zunahme des Volumens ist demnach:

$$\Delta v = \frac{V^2 D r^3}{2 e^2 \varepsilon}.$$

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{3}{8} \frac{V^2 D}{\pi e^2 \varepsilon}.$$

Der Werth $\Delta v / v$ müsste also von dem Rauminhalt der Kugeln [illegible]r sonst gleichen Bedingungen unabhängig sein.

Derselbe Werth wäre nach dieser Formel dem Quadrat der Dicke [illegible] Glaswand umgekehrt proportional, während die Versuche eine ein[illegible] umgekehrte Proportionalität zu ergeben scheinen; indess dürfte [illegible] die Bestimmung der an verschiedenen Stellen ziemlich ungleichen [illegible] der Kugeln ziemlich schwierig sein.

Weitere Versuche müssen entscheiden, in wieweit der elektrische [illegible] allein hiernach genügt um die Erscheinungen zu erklären.

Bei diesen Versuchen wären die Condensatoren auf genau messbare [illegible]niveaux zu laden. Eine sehr grosse Schwierigkeit liegt darin, [illegible] z. B. bei verschiedenen Glaskugeln und Cylindern nie die gleiche [illegible] und gleiche Dicke der Wand erreicht werden kann und sich [illegible] Versuchsbedingungen sehr compliciren.

Ob durch die Einstellung der Molecüle eines Dielektricums selbst [illegible] Elektrisirung, wenn sie etwa nach der einen Richtung eine [illegible] Ausdehnung besässen als nach der anderen, neben den dem [illegible] Druck entsprechenden Aenderungen des Volumens und der [illegible] noch besondere Aenderungen desselben bedingt sind, bedarf hier[illegible] noch der weiteren Untersuchung.

Das Volumen von **Flüssigkeiten** wird nach **Quincke**[1]) [illegible] durch die **Elektrisirung** **geändert**. In eine Glas[illegible] von [illegible] mm Durchmesser und 100 mm Höhe wird oben ein [illegible] eingeschliffen, und durch seitlich angeschmolzene, mit Glas[illegible] umgebene Platindrahte die Elektricität zu zwei 12 mm von ein[illegible] hohen und 11 mm breiten in der Flüssigkeit be[illegible] geführt. Das so hergestellte Voltameter steht in

1) [illegible] p. 321.

[redacted]

mit Wasser und Eis gefüllten Metallbecher. Wird das Voltameter rschiedenen Flüssigkeiten gefüllt und werden die Elektroden mit ›legungen der Batterie verbunden, so zeigt sich an dem Steigen lüssigkeiten im Capillarrohr eine Volumenvermehrung bei felkohlenstoff, Alkohol, Steinöl, Terpentinöl, Glycerin, Wasser, chwach mit Salzsäure (0,12 Procent) versetztem Wasser von 8° C. en zeigt sich an dem Fallen eine Volumenverminderung bei r (auch schwach angesäuertem) von 0° C., Rüböl, Mandelöl und öl. Bei letzteren Stoffen wurde, um die Reibung zu vermindern, pillarrohr bis zum Hals des Voltameters mit Alkohol gefüllt. Diezeigen bei der Elektrisirung der Elektroden häufig zuerst ein ›hes Ansteigen, dann erst ein Sinken im Rohr. Sie isoliren relativ las mit der Batterie verbundene Voltameter bleibt lange geladen; geht wie bei Thüringer Glas bei Verbindung seiner einen Elekmit einem andererseits zur Erde abgeleiteten Galvanometer ein ›her Strom durch letzteres. — Nach der Entladung kehren die ʒkeiten auf ihren früheren Stand zurück.

ıt v das Volumen der Flüssigkeit, Δv seine Aenderung, q die in die 159
ie von sechs Flaschen gebrachte Elektricitätsmenge, so sind z. B. erthe $10^6 \Delta v/v$ die folgenden:

Substanz	Brechungsexponent Linie D	$\nu \cdot 10^6$	Volumendilatation $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$		
			durch Temperaturerhöhung um 1° C.	durch die Elektricitätsmenge q	
				± 20	± 40
(unrein) bei 0°	1,3643	—443	1484	(17,33)	(64,46)
elkohlenstoff bei 0° . . .	1,6442	—557	1141	5,23	22,43
l bei 0°	(1,3701)	—316	1042	6,80	35,50
bei 0°	1,4644	—298	1032	5,66	—
tinöl bei 0°	1,4811	—318	902	1,70	42,45
n bei 0°	(1,4600)	—187	512	0,59	3,19
rtes Wasser bei 8° . . .	1,3328	— 37,5	92	0,07	0,23
+ Spur HCl bei 10° .	„	„	„	0,13	0,42
mit 0,124 Proc. HCl 13°	„	„	„	0,07	0,56
rtes Wasser bei 0° . . .	1,3330	— 18	—20	—0,03	—0,09

Substanz	Brechungsexponent Linie D	$\nu . 10^6$	Volumendilatation $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$ durch Temperaturerhöhung um 1° C.	durch die Elektricitätsmenge q ± 20	± 40
sser + Spur HCl bei 0° . . .	1,3330	— 18	"	—0,06	—0,30
sser mit 0,124 Proc. HCl bei 0°	"	"	"	—0,03	—0,36
iringer Glas bei 0°	1,5100	+ 1,1	32	0,003	0,010
ıtglas bei 0°	1,6180	+ 1,6	26	0,002	0,009
her (rein) bei 0°	1,3643	—443	1484	—47,45	—
öl bei 0°	1,4802	—241	773	—18,24	—
ndelöl bei 0°	1,4782	—246	777	— 6,85	—
venöl bei 0°	1,4763	—246	773	— 0,38	—

Den Werthen sind die Brechungsexponenten und ihre Temperaturfficienten ν aus der Formel $n_t = n_0 (1 + \nu t)$, ebenso wie die Ausınungscoefficienten für die Erwärmung beigefügt; erstere wegen der .ter zu erwähnenden elektrooptischen Versuche. Beachtenswerth ist, ıs bei einer Reihe von besser leitenden Substanzen die Reihenfolge für thermische und elektrische Ausdehnung nahezu dieselbe ist; unabhän- ; vom elektrischen Leitungsvermögen. Bei den fetten Oelen zeigt sich ilich gar keine Uebereinstimmung.

Mit wachsender Dichtigkeit der Elektricität auf der Batterie nimmt beiden Reihen die Volumenänderung zu. Ebenso verhält sich in der eiten die Schnelligkeit der Aenderung. Positive und negative Ladung · Batterie giebt gleiche Resultate.

Schlecht leitendes Olivenöl, welches an dem Galvanometer nur en schwachen Strom giebt, zeigt an einem Voltameter mit Platinktroden eine Abnahme, gut leitendes mit Kupferelektroden eine Zuıme des Volumens. Ebenso verhält sich Aether, der je nach den ıständen ganz verschiedene Resultate giebt.

Nach Röntgen[1]) dehnen sich dagegen alle Flüssigkeiten, Schwefelhlenstoff, Rüböl, Wasser, beim Elektrisiren aus. — Zu den Versuchen r auf eine Glasglocke von 10 cm Weite und 20 cm Höhe eine Spiegelıtte gekittet, die eine oben durch einen Hahn zu verschliessende Glas-

[1]) Röntgen, Wied. Ann. 11, p. 780, 1880*.

röhre trug, durch welche die Glocke mit Flüssigkeit gefüllt wurde. An das Rohr war seitlich ein an einer Stelle auf 0,3 mm verengtes ⅃förmiges Rohr angelöthet, an dessen verjüngter Stelle man nach dem Schliessen des Hahns den Flüssigkeitsstand beobachtete.

In der Glocke war ein Condensator aufgestellt. Derselbe bestand aus 18 je 5,5 cm grossen und 0,8 cm von einander abstehenden parallelen Zinkscheiben, welche auf einem durch ihre Mitten gehenden Neusilberdrahte befestigt waren, und 17 zwischen ihnen liegenden, in der Mitte ausgeschnittenen, sie und die Drähte nicht berührenden Zinkscheiben, welche von zwei seitlichen Neusilberdrähten getragen waren. Wie dieser Condensator auch geladen war, stets zeigte sich eine Ausdehnung der ihn umschliessenden Flüssigkeit.

Dasselbe zeigte sich, als der Condensator nur aus zwei Platinplatten in einem kleinen Gefäss bestand, welches in einer Glocke voll Wasser stand, um Temperatureinflüsse zu verhüten.

Die Ursache dieser Erscheinungen kann eine doppelte sein; einmal 160
eine besondere, welche die Contraction bedingt, vielleicht in Folge der Elektrisirung eine stärkere Anziehung der dielektrisch polarisirten Theilchen unter einander oder eine stärkere Verdichtung an den Elektroden, dann eine die Ausdehnung veranlassende Ursache, welche zum Theil auf der Erwärmung der besser leitenden Flüssigkeiten durch den hindurch gehenden Strom beruhen kann. Wenn das etwa 1000 mal besser als reines Wasser leitende, schwach mit Salzsäure angesäuerte Wasser hierbei eine stärkere Ausdehnung zeigt, so kann das wohl darin liegen, dass in Folge dessen eben das Potential der Batterie schneller abfällt, und somit die in der Zeiteinheit in ihrer ganzen Schliessung (also wesentlich in der Flüssigkeit) erzeugte Wärmemenge grösser ist.

Der Grund der verschiedenen Resultate von Quincke und Röntgen bedarf noch weiterer Untersuchung.

Gase, welche sich in dem Hohlraum zwischen zwei concentrischen Kugelschalen befinden, welche elektrisirt werden, zeigen nach Quincke[1]) nicht mit Sicherheit eine merkliche Volumenänderung. Eine solche müsste kleiner sein als $3 \,.\, 10^{-9}$ des Anfangsvolumens.

Eine Aenderung der Brechungsexponenten bei der Elek- 161
trisirung hat Quincke[2]) nicht wahrgenommen, als er eine Crownglasplatte von 5,8 mm Dicke beiderseits mit Stanniolstreifen von 95,2 mm Länge und 29,6 mm Höhe belegte, sie bis auf die kleinen Endflächen mit Siegellack lackirte und nun zwei von einem Interferenzapparat gelieferte Strahlenbündel möglichst nahe der positiven und negativen Belegung hindurch gehen liess. Es zeigte sich keine Verschiebung der Interferenzstreifen, obgleich die Platte auf 34 mm Schlagweite geladen war. Der

1) Quincke, l. c., p. 529*. — 2) Quincke, l. c., p. 533*.

[illegible] konnte demnach in beiden Richtungen nur ein wei[illegible] verschieden sein.

[illegible] Leitung der [illegible] gezogenen Leiters [illegible]. [illegible] einen Compensator [illegible] Dop[illegible]

[illegible] Weise konnte auch Mackenzie[1] bei Einschaltung [illegible] zwischen den vor und hinter eine kleine Glas[illegible] Aenderung derselben und die Uebergangs[illegible] keine Farbenänderung beobachten.

[illegible] ein kleines Glaskästchen von [illegible] zwischen zwei auf die Aussenflächen gebrach[illegible] Polarisation ausgesetzt wurde.

[illegible] Resultate hat in ähnlicher Weise Gordon[2] erhalten.

In [illegible] die elektrisirende Kraft in dem Dielektricum zwischen den Belegungen fast gleichmässig vertheilt.

Dagegen ist bei ungleicher Vertheilung der elektrisirenden Kräfte in gewissen Fällen in einem festen Dielektricum, welches [illegible] zwei entgegengesetzt elektrisirte Leiter gebracht ist, von Kerr[3] Doppelbrechung beobachtet worden.

[illegible] 2 cm dicke, 5 cm breite und 15 cm lange, gut [illegible] reinem Spiegelglas ist ihrer Länge nach von der [illegible] Endflächen aus mit coaxialen Löchern von 2 bis [illegible] zwischen ihnen ein Zwischenraum von [illegible] Die gegenüberstehenden Enden der Löcher sind gut [illegible] ist auf zwei Glassäulen von etwa 3 dm Höhe [illegible] vertical befestigt. In die Löcher sind dicke, [illegible] Kupferdrähte bis zu ihren Enden eingeschoben [illegible] sorgfältig mit Siegellack oder Schellack angekittet. [illegible] zwei kreisförmigen Stellen in der Mitte der Seitenflächen ist der [illegible] Apparat gut lackirt und isolirt.

Die Kupferdrähte werden mit der Inductionsrolle eines Ruhmkorff'schen Inductoriums, welches Funken von etwa 20 cm Länge liefert, sowie [illegible] den Kugeln eines Funkenmikrometers verbunden.

Vor die freien Kreisflächen der Glasplatte sind zwei gekreuzte Nicol'sche Prismen im Abstand von etwa 0,6 m, und hinter das eine [illegible]rselben eine Lampe gestellt. Zeigt die Glasplatte Doppelbrechung, [illegible]e gewöhnlich, so dass sie bei gekreuzten Nicols nicht dunkel erscheint, [illegible] wird vor das analysirende Prisma eine aus dem gleichen Glasstück

[1] J. J. Mackenzie, Wied. Ann. 2, p. 356, 1877*. — [2] J. E. H. Gordon, Phil. Mag. [5] 2, p. 203, 1876*. — [3] Kerr, Phil. Mag. [4] 50, p. 337, [illegible]6, 1875*; Beibl. 1, p. 17*.

nittene quadratische Compensationsplatte von 15 cm Seite gestellt lieselbe so lange gedreht, bis bei einer sehr geringen Drehung des sirenden Prismas die Dunkelheit erscheint. Die Nicol'schen Pris- werden so eingestellt, dass die Axe der Kupferdrähte mit den ge- ten Hauptschnitten derselben einen Winkel von 45° bildet, und die tionsströme erregt, so dass die Funken im Funkenmikrometer etwa n lang sind.

Nach etwa zwei Secunden erscheint die Glasplatte heller, und die ;keit steigt noch etwa 20 bis 30 Secunden lang. Durch Drehung analysirenden Prismas lässt sich die Dunkelheit nicht wieder her- n.

Nach der Unterbrechung der Inductionsströme tritt allmählich die elheit wieder ein, und zwar um so später, je stärker und länger die tionsströme gewirkt haben; zuweilen erst nach einer Stunde. Ist Hauptschnitt der Nicols parallel oder senkrecht zu den Kupfer- en, so ist die Wirkung undeutlich oder Null.

Bei geringerer Funkenlänge (5 cm) des Inductionsstromes ist zum ortreten der Helligkeit des Gesichtsfeldes etwa eine Minute er- rlich; die Helligkeit nimmt zu, wenn die Funkenlänge vergrössert

Wird die Richtung des inducirenden Stromes in regelmässigen Inter- ı, etwa jede Secunde, umgekehrt, so hat dies keinen Einfluss auf 'hänomen.

Wird zwischen die Glasplatte und den Analysator ein Glasparallel- l von 5 cm Breite, 4 bis 5 mm Dicke und 25 cm Länge gebracht, ı Enden in der Verticalebene mit den Händen ein wenig nach unten ;en werden und welches dadurch in seinen oberen Theilen gedehnt, nen unteren zusammengepresst ist, so wird die Wirkung des Stro- ,uf die Glasplatte ausgeglichen und die Dunkelheit wieder hergestellt, in den durch dieselbe hindurchgegangenen Lichtstrahl die ge- en Theile des Parallelepipeds gebracht werden. Der Durchgang die gepressten Theile desselben steigert dagegen die Helligkeit.

Hat man umgekehrt während der Wirkung des Stromes das analy- le Nicol und die compensirende Glasplatte so lange gedreht, dass esichtsfeld dunkel ist und öffnet den Stromkreis, so erscheint das bald wieder. Dann muss, um die Dunkelheit wieder herzustellen, 'arallelepiped an den in den Lichtstrahl gebrachten Stellen com- rt werden.

Die der Inductionswirkung ausgesetzte Glasplatte verhält sich also venn sie in der Richtung der elektrischen Kraftlinien comprimirt ın wäre.

Senkrecht zur Richtung der Vertheilung, also in der äquatorialen), nimmt die Wirkung von der Verbindungslinie der Elektroden an amentlich bei Beginn des Versuches, ehe die Helligkeit ihr Maxi- erreicht hat.

[illegible] in eine parallelepipedische Form gebrachtes Stück von [illegible] die Leitungsdrähte in gleicher Lage, wie in die Glas[illegible] [illegible] waren, zeigte eine viel schwächere aber ent[illegible] [illegible] Wirkung wie die [illegible] [illegible] der Einwir[illegible] [illegible] wie wenn es in der Leitung [illegible] wäre.

[illegible] Quarzplatte, deren Wirkung [illegible] [illegible] entgegen[illegible] [illegible] wurde, [illegible] Be[illegible] [illegible] Wirkung [illegible] wie in [illegible] einer Compression in der [illegible].

Auch bei Flüssigkeiten zeigen sich die analogen Erscheinungen[1]. Bei späteren Versuchen mit grösseren Hülfsmitteln [illegible] war [illegible] der die Flüssigkeiten aufnehmende Trog aus einem Glasstück von [illegible] Länge hergestellt.

In demselben ist ein longitudinaler Canal von [illegible] Zoll Durchmesser [illegible]. Sodann ist es nach beiden Enden verjüngt und in der Mitte [illegible] einem ¼ Zoll weiten, 1 Zoll hohen Trog ausgebildet, welcher beider[illegible] von sehr guten, 1/16 Zoll dicken und 2 Zoll im Quadrat grossen [illegible] Spiegelplatten verschlossen ist. Eine verticale Durchbohrung, die unten einen Glashahn, oben einen Glasstöpsel trägt, gestattet, den [illegible] zu füllen und zu entleeren.

In die longitudinalen Durchbohrungen sind Messingdrähte ge[illegible], welche im Inneren des Troges wohl abgerundete Kugeln tragen. [illegible] innerhalb und Kautschukplatten mit gegenpressen[illegible] Messingschrauben ausserhalb sind dieselben in den Durchbohrungen [illegible] festgehalten. Die Kugeln werden nach dem Einsetzen ver[illegible] und stehen [illegible] Zoll von einander. Der ganze Apparat ruht auf [illegible]füssen. Wie früher wurde das Licht durch zwei 40 bis 60 Zoll [illegible] einander abstehende, um je ±45° gegen den Horizont geneigte [illegible] geleitet, zwischen denen sich die Flüssigkeitszelle und eine neu[illegible] Platte, sowie der Compensator befanden. Letzterer bestand [illegible], wie früher, aus einer aus freier Hand gebogenen Glasplatte [illegible] aus einer oder zweien, je 1/10 Zoll dicken, [illegible] Zoll breiten, 7 Zoll [illegible] Glasplatten, welche vertical an einem doppelten Lederriemen mit [illegible] Ebene senkrecht zur Verbindungslinie der Nicols aufgehängt und [illegible] unten angehängte Gewichte doppeltbrechend gemacht wurden.

Erst werden die Nicols bis zur völligen Auslöschung des Lichtes [illegible]gestellt, dann die Flüssigkeitszelle eingeführt, deren eine Elektrode

---

[1] Kerr, Phil. Mag. [5] 8, p. 85, 229*; Beibl. 4, p. 142*.

mit dem Conductor der Elektrisirmaschine, deren andere mit der Erde verbunden ist [1]).

Ist Schwefelkohlenstoff in der Zelle, so erscheint beim Einsetzen der Elektricitätswirkung die Helligkeit. Die Compensation mit dem Handcompensator lieferte das l. c. erwähnte Resultat, dass der ausserordentliche, d. h. senkrecht zu den Kraftlinien polarisirte Strahl verzögert wird. Diese Wirkung nennt Kerr positiv. Dabei isolirt der Schwefelkohlenstoff vollkommen, was man an den Funken, die aus dem Conductor mittelst des Fingers oder einer Metallkugel mit oder ohne Einschaltung der Flüssigkeit gezogen werden, erkennen soll.

Bei Anwendung des mit Gewichten belasteten (festen) Compensators wird derselbe zuerst durch 8 bis 9 Pfund gedehnt. Das Licht tritt wieder hervor. Wird dann die Maschine in Thätigkeit gesetzt, so zeigt sich ein breiter horizontaler Streifen in dem hellen Felde, der mit wachsender Wirkung der Maschine völlig schwarz wird, bei noch stärkerer Wirkung wieder in der Mitte hell wird, so dass er sich in zwei theilt, die endlich, immer noch scharf definirt, nach oben und unten ausweichen und das Gesichtsfeld in drei Theile theilen. Diese Erscheinung ist analog der von zwei gekreuzten einaxigen positiven Krystallen; während hier die Axe der compensirenden Platte vertical, die der Flüssigkeit horizontal liegt.

Wird bei getheilten Streifen im Gesichtsfeld der Handcompensator eingeführt und in horizontaler Richtung allmählich stärker comprimirt, so vereinen sich die Streifen wieder zu einem mittleren, der endlich verschwindet.

Bei schwächerer Belastung des festen Compensators rücken die Streifen schon bei schwacher Elektrisirung in die äusseren Theile des Gesichtsfeldes.

Bei Versuchen, wo die Oberfläche des Schwefelkohlenstoffs in der Zelle frei lag, hob sie sich unter Einfluss der Elektrisirung in der Mitte; Aehnliches geschah bei CCl_4, Benzol, Cumol, Xylol.


Fig. 25.



[1]) Sehr leicht lassen sich diese Versuche anstellen, wenn man den Boden einer Flasche mit ebenen Seitenwänden (Eau-de-Cologne-Flasche) durchbohrt und in die Durchbohrung wie in den Hals Korke einsetzt, welche Messingdrähte resp. eine schwach gewölbte 15 mm grosse Messingplatte (einem Uniformknopf) und eine 16 mm grosse Kugel in einem Abstand von 3 bis 5 mm von einander tragen. Die Flasche wird mit Schwefelkohlenstoff oder Rüböl gefüllt und verkehrt aufgestellt. Dabei setzen sich die Staubtheilchen im Halse ab, welche sehr häufig das Auftreten der Erscheinung stören, indem sie sich in die Richtung der elektrischen Kraftlinien ordnen und so die Elektroden leitend verbinden. — Häufig hindert auch die Substanz des Glases, wenn es nicht gut isolirt (Quincke, Wied. Ann. 7, p. 538, 1880*).

Während der Schwefelkohlenstoff elektrooptisch positiv ist, veren sich andere Körper, z. B. die Alkohole, gerade entgegengesetzt; ihnen wird durch die Elektricitätswirkung der ordentliche, d. h. parallen Kraftlinien polarisirte Strahl verzögert. Sie sind elektrooptisch ;ativ.

Bei der Untersuchung einer grösseren Zahl von Substanzen nach er Methode unter Anwendung des Handcompensators verbindet Kerr[1]) Elektroden der Zelle direct mit dem geladenen Conductor und der e. Wenn die Leitung zu gut ist, dass nach der Verbindung mit Elektroden der Conductor bei Berührung mit dem Finger keinen ken giebt, wird die Verbindung zum Conductor unterbrochen und len die beiderseitigen Enden der Leitung daselbst mit Kugeln vern, welche bei jeder halben oder ganzen Umdrehung der Scheibe der chine mit einander in Contact gebracht werden. Genügt dies nicht, rird der Conductor mit einer Leydener Flasche verbunden, resp. der luctor durch ein Inductorium ersetzt, dessen inducirender Kreis mit Hand zu bestimmten Zeiten unterbrochen wird.

Sollen geschmolzene Körper untersucht werden, so werden sie in eine eckige, aus einem Stück geformte Glaszelle gebracht, in welche von ı zwei mit Platin überzogene Messingkugeln gesenkt werden, welche lurch Glasröhren isolirten Messingstäben befestigt sind.

Hiernach sind die einfachen Körper, Brom, Phosphor, Schwefel, in igem Zustande positiv.

Die Kohlenwasserstoffe: Pentan (C_5H_{12}), Hexan, Cinnamol (C_8H_8), ylen (C_8H_{16}), Kautschuköl, Paraffin, Naphtalin sind alle positiv und ıtleiter.

Die gewöhnlichen Alkohole: C_nH_{2n+1}, OH, Cetyl-, Capryl-, Amyl-, l-, Propyl-, Aethylalkohol sind abnehmend negativ. Methylalkohol schwach positiv.

Wasser ist deutlich positiv.

Die fetten Säuren, welche im gewöhnlichen Zustande flüssig sind, stärker positiv, als die correspondirenden Alkohole negativ sind, ı abnehmender Stärke Capryl-, Caproyl-, Valerian-, Butter-, Isobut-, Propion-, Essig-, Ameisensäure. — Geschmolzene Palmitin- und rinsäure sind negativ.

Allyl-, Benzyl-, Cinnamylalkohol sind negativ; Glycol und Glycerin ach negativ; Phenol positiv.

Oleinsäure ist stark, Milchsäure schwach positiv.

Aethyläther, Amyläther sind negativ, stärker als die entsprechenden hole. Letzterer isolirt besonders gut.

Die Jod-, Brom-, Chlorverbindungen der Radicale der Fettsäurereihe thyl-, Aethyl-, Butyl-, Amyljodid; Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, lbromid; Propyl-, Butyl-, Amylchlorid) sind positiv; der Reihe nach

[1]) Kerr, Phil. Mag. [5] 13, p. 153 bis 169 u. 248 bis 262, 1882*.

stärker die Jod-, Brom-, Chlorverbindungen und steigend mit Zunahme des Moleculargewichts. Amylchlorid isolirt sehr gut.

Die Sulfide der Alkoholradicale (Aethyl-, Butyl-, Amyl-) sind negativ, schwächer als die correspondirenden Oxyde, steigend mit dem Moleculargewicht.

Mercaptane (Aethyl-, Butyl-, Amyl-) sind positiv, stärker als die correspondirenden Säuren und aufsteigend mit dem Moleculargewicht.

Die Ester, Methyl- und Aethylbutyrat, Aethyl-, Isobutylisobutyrat, die Valerate und Benzoate von Methyl, Aethyl, Amyl, die Nitrate von Aethyl, Methyl, Butyl, Amyl, die Nitrite von Aethyl und Amyl sind alle positiv. In den Butyraten sind die Erscheinungen deutlich, sonst weniger scharf, namentlich in den Formiaten.

Ausserdem sind von den Verbindungen $C_n H_m O_p$ positiv: Aceton, Valeral, Oenanthol, Bittermandelöl, Methylsalicylat, Aethylenmonoacetat, Spermaceti; negativ: Aldehyd, Palmöl, Cacaobutter, Schweinefett, Talg, Bienenwachs.

Verbindungen $C_n H_m N_p$, positiv: Benzonitril, Azobenzol, Diphenylamin, Dimethylamilin; negativ: Anilin, Capronitril, Allylamin.

Verbindungen mit Cl oder Br, positiv: Chlorbenzol, Benzylchlorid, Aethylendibromid, Chloral, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorschwefel; negativ: Chloroform, Bromoform, Chlorpikrin, Chloracetyl, PCl_3.

Ferner positiv: Amyl- und Allylsulfocyamid, Salbeiöl; negativ: Thialdin, Chlorwasser, schweflichte Säure in Wasser gelöst.

Bei einer Wiederholung der Versuche von Kerr mit Drummond'- 164
schem Licht, einer 12 cm hohen, 6 cm weiten viereckigen mit Schwefelkohlenstoff gefüllten Glasflasche mit zwei gegenüberliegenden 3 cm weiten ebenen Fenstern von sehr dünnem Glase und Nicols von grossem Gesichtsfeld erhielt Röntgen[1]) zwischen verschieden gestalteten (in den beistehenden Figuren etwa in natürlicher Grösse schwarz gezeichneten) Elektroden, runden Platten, Kugeln und Stäben, die Erscheinungen Fig. 26 bis 28 (a. f. S.), wenn die gekreuzten Nicols um $\pm 45^0$ gegen die Verticale geneigt waren, Fig. 29 bis 31, wenn ihre Schwingungsebenen vertical und horizontal sind. (Kerr hatte in letzteren Lagen keine Erhellung in Folge der Kleinheit des Gesichtsfeldes, in welchem die Kraftlinien parallel verlaufen, gegeben.)

Schweben in der Flüssigkeit suspendirte Theilchen, so bewegen sie sich zwischen den Elektroden, zunächst einer Platte und Kugel (Fig. 26), wesentlich in den Kraftlinien hin und her und schneiden, ebenso wie letztere, bei der Erscheinung die dunklen von der Kugel ausgehenden Curven, wo dieselben gegen die Verticale um 45^0 geneigt sind. Wird eine Glasplatte zwischen dem Analysator und der Flasche in verticaler Richtung durch eine Presse zusammengedrückt, so wird während der

[1]) Röntgen, Wied. Ann. 10, p. 77, 1880*.

Elektrisirung die Partie zwischen den Curven und der Platte dunkler, die Partie oberhalb derselben sowie rechts und links auf der Platte heller. Bei starkem Pressen vereinen sich die Curven unten; der so gebildete



Fig. 26. Fig. 27. Fig. 28.

Bogen zieht sich bei weiterer Pressung mehr und mehr gegen die Kugel zusammen und verschwindet endlich. Bei horizontaler Pressung tritt das complementare Phänomen auf; die vorher dunkler werdenden Theile wer-



Fig. 29. Fig. 30. Fig. 31.

den heller und umgekehrt. Stehen die Nicols wie in Fig. 29 vertical und horizontal, so erscheint bei horizontaler und verticaler Pressung der Glasplatte keine Aenderung, wohl aber werden, wenn sie in einer um 45° gegen die Verticale geneigten Richtung gepresst wird, die Figuren unsymmetrisch.

Die Erscheinung entspricht also einer durch die elektrischen Kräfte erzeugten Doppelbrechung; die Schwingungsrichtungen des Lichtes fallen an allen Stellen mit den durch dieselben gehenden Kraftlinien zusammen oder stehen senkrecht darauf. Von Ort zu Ort ändert sich die Stärke der Doppelbrechung mit der elektrischen Kraft, also auch der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden, der Schwefelkohlenstoff verhält sich dabei, wie Glas, welches in der Richtung der Kraftlinien gedehnt wird. Umgekehrt verhält sich Leberthran; auch Terpentin, Glycerin (zwischen Scheibe und Kugel mit Einschaltung einer Funkenstrecke von 1 cm zwischen zwei Kugeln von 1,4 cm Durchmesser), Aether (zwischen unterer Scheibe und oberem Parallelepiped), destillirtes Wasser (wie bei Glycerin) zeigten die Wirkung[1]).

---

[1]) Aehnliche Versuche mit noch grösserem Gesichtsfelde von Brongersma, Wied. Ann. 16, p. 222, 1882*.

Bei messenden Versuchen verband Kerr (l. c.) mit dem Conductor 165
noch die inducirende Platte eines Thomson'schen Long-Range-Elektrometers und die innere Belegung einer ausserhalb abgeleiteten kleinen Leydener Flasche. Die Platten des festen Compensators wurden mit bestimmten Gewichten belastet und die Maschine so schnell gedreht, bis das helle Licht in den dunklen Streifen gerade auftrat. Zugleich wurde am Elektrometer die Ladung bestimmt.

So erhielt er z. B., wenn die am Elektrometer gemessenen Potentiale P resp. P_1 am Elektrometer waren, je nachdem die gesammten Gewichte nur an einer der beiden Compensatorplatten oder 2 Pfund an der einen, der Rest der Belastung an der anderen Platte hing:

G	3	4	5	6	7	8	9	10	11
P	80	89,5	96,5	105,5	114	122,5	126,5	130,5	134
P_1	80,5	89,5	97	104	114	120	125	131,5	136,5

Das Gesammtgewicht G giebt hiernach ein annäherndes Maass für die entsprechende Doppelbrechung. Dabei ist die Zunahme des elektrischen Potentials, welches einer constanten Zunahme der Doppelbrechung entspricht, relativ geringer bei höheren Potentialen. Ferner wächst die Intensität der optischen Wirkung schneller als die zweite Potenz, langsamer als die dritte Potenz der Potentiale (ausser für geringe Potentiale). Bei verschiedenen Belastungen G betrug das Potential für:

G	CS_2	Cumol	CCl_4	Xylol	Toluol, Cymol, Benzol	Amylen	Terebin	Benzol II
1	57	81	115	115	130	145	180	105
2	69	97,5	—	137	160	—	—	147
3	80	111	161	160	—	—	—	176
4	90	122	160	—	—	—	—	—

Auch wurde ein Jamin'scher Compensator nebst einer Sammellinse zwischen der Zelle und dem analysirenden Prisma zur Messung der Verzögerung der Strahlen verwendet. Bei jeder Beobachtung wurde bei einer bestimmten Ladung V am Elektrometer die Einstellung des Compensators von entgegengesetzten Seiten vorgenommen, bis der schwarze Streifen gerade in der Mitte des Gesichtsfeldes erschien. Wurde nach einander das Potential V und durch zwischengelegte Glasstreifen der Abstand d der Metallplatten geändert, so ergab sich die Wirkung Q am Compensator:

$$Q = const\ \frac{V^2}{d^2}.$$

Wir führen beispielsweise nur die folgende Versuchsreihe an:

d	1	2	2	3	3	4	4
V	60	90	120	90	120	120	150
Q beob.	63	36	64	16	27	15	24
Q ber.	63,1	35,5	63,1	15,8	28	15,8	24,6

Da in der Mitte der Metallplatten die auf das dielektrische Me-
m wirkende Kraft an allen Stellen nahezu proportional V/d ist, so
;t also:

Die Intensität der Wirkung oder die Differenz der Verzögerungen ordentlichen und ausserordentlichen Strahles in der Einheit der Dicke Dielektricums ist dem Quadrat der wirkenden elektrischen Kraft proportional.

Bei den bisher erwähnten Versuchen sind die zwischen den Elektro- befindlichen Theile der Dielektrica an ihren verschiedenen Stellen r verschiedenen elektrischen Kräften ausgesetzt, wodurch in den Flüs- keiten Strömungen eintreten können, welche die Erscheinungen secun- hervorrufen konnten.

Es ist deshalb wichtig, dass Kerr[1]) auch in einem gleichartigen ctrischen Felde dieselben bei Flüssigkeiten nachzuweisen versucht hat. Flüssigkeitszelle besteht dabei aus drei verticalen, 6 × 10 Zoll grossen, ler Mitte zu einem rechteckigen ($^1/_{12}$ Zoll hohen, 1 Zoll tiefen, 4 Zoll iten) Loch ausgeschnittenen Glasplatten, die zusammen $3^{15}/_{16}$ Zoll dick l. Als Conductoren dienen zwei rechteckige, an ihren gegenüberliegen- Flächen völlig ebene und an den Kanten sorgfältig abgerundete Me- platten, deren eine auf dem Boden, deren andere auf einem schmalen srahmen darüber ruht. Eine verticale Bohrung enthält eine Glasröhre, ch welche ein zur oberen Platte führender Draht geht; ein anderer ist ch eine schräge Bohrung zur unteren Platte geführt; eine weitere räge Bohrung dient zum Füllen der Zelle.

Leitet man das Licht einer hellen Wolke durch die mit Schwefel- denstoff gefüllte Zelle, welche zwischen den um $\pm 45^0$ gegen den Ho- ont geneigten Nicols aufgestellt ist, verbindet die untere Metallplatte der Erde, die obere mit einem Conductor und dem Inneren einer sen abgeleiteten Leydener Flasche, so tritt zuerst allmählich an Stelle Dunkelheit zwischen den Nicols ein weisser Streifen auf, der bei wei- er Zunahme des Potentials strohgelb, hellgelb, orange, tiefbraun, saft- h, purpur, tiefviolett, saftblau und grün wird. Dann geht gewöhnlich e Funkenentladung durch die Zelle. Bei Compensation mit dem Hand- densator treten im Wesentlichen die früher beschriebenen Erscheinun- 1 auf. Stets wirkt die Flüssigkeit wie ein einaxiger Krystall, dessen ische Axe parallel den Kraftlinien liegt. Hört die Maschine plötzlich zu wirken, so verschwinden die Farben sofort, nur ein weisser Schein ibt noch einige Secunden (bei trockenem Wetter sogar 5 bis 6 Mi- en) bestehen, der aber bei einer Funkenentladung der Flasche so- ich aufhört, um nachher in Folge des Residuums wieder aufzutreten. ne Flasche dauert der helle Schein etwa 40 bis 60 Secunden an. —

[1]) Kerr, Phil. Mag. [5] 9, p. 157, 1880*; Beibl. 4, p. 477*.

Wird zwischen die obere Metallplatte der Zelle und den Conductor eine Funkenstrecke gebracht, und lässt man einen Funken übergehen, so tritt ebenfalls sofort die Aufhellung des Gesichtsfeldes ein, die aber in 12 bis 15 Secunden verschwindet.

Die Wirkung ist also der elektrostatischen Ladung und nicht irgend einer Form der Entladung zuzuschreiben.

In allen Fällen, wo auf die verschiedenen Theile der Dielektrica bei 167
diesen Versuchen ungleich starke elektrische Kräfte wirken, kann man die Ursache derselben zunächst bei den Flüssigkeiten mit Röntgen in einer ungleichen Dichtigkeit der einzelnen Schichten suchen, welche secundär die Doppelbrechung verursacht.

Hiergegen würde freilich der §. 166 erwähnte Versuch von Kerr sprechen, wenn nicht an den Rändern der Elektroden ähnliche Verhältnisse auftreten.

Bei den festen Körpern treten bei ungleicher Vertheilung der elektrischen Kräfte ebenfalls Spannungen ein, welche sie doppeltbrechend machen, während, wie es scheint, in einer überall nahezu etwa gleich starken elektrischen Kräften ausgesetzten Franklin'schen Tafel keine Doppelbrechung erzeugt werden kann. Wird z. B. die eine Belegung einer Franklin'schen Tafel viel kleiner genommen, als die andere, wird sie etwa durch ein dickes innen 14 mm weites, auf die Glasplatte aufgekittetes und mit Quecksilber gefülltes Rohr ersetzt, so dehnt sich die Platte nur unter letzterem, am stärksten in der Richtung der kürzesten Kraftlinien und zeigt deshalb die Doppelbrechung, ganz ähnlich wie wenn sie an den verschiedenen Stellen ungleich erwärmt würde.

Nimmt der Brechungsexponent mit der (sei es thermischen oder elektrischen) Ausdehnung ab (bei Schwefelkohlenstoff) oder zu (bei Glas), so müssen sich unter dem elektrischen Einfluss die Stoffe optisch entgegengesetzt verhalten, wie dies Kerr bei Schwefelkohlenstoff und Spiegelglas, auch Quincke bei ersterem und Flintglas fand. Das Gleiche muss eintreten, wenn Flüssigkeiten wie Schwefelkohlenstoff und Rüböl unter elektrischem Einflusse entgegengesetztes Verhalten zeigen, aber bei beiden der Brechungsexponent durch die Ausdehnung sinkt, wie ebenfalls beobachtet worden ist.

Auf die Capillarität von Flüssigkeiten hat die elektrische Ladung 168
keinen Einfluss.

Mensbrugghe[1]) füllte ein U-Rohr, dessen Schenkel 12 cm lang und resp. 10 mm und 1 mm weit waren, mit Wasser. Beim Elektrisiren änderte sich die Capillarhöhe nicht.

Auch Wassersäulen, die in einem Rohre von 19,14 mm innerem Durchmesser schweben, welches oben von einem Drahte durchsetzt ist, bleiben

---

[1]) Mensbrugghe, Mondes 37, p. 381, 1875*.

der Elektrisirung von oben hängen, obgleich bei Annäherung eines ductors von unten sogleich das Wasser ausfliesst.

Der Grund hiervon könnte darin liegen, dass die Elektricität sich nur der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt, daher ihre Cohäsion durch Ladung nicht geändert wird, resp. die elektrostatischen Abstossungsfte auf der Grenzfläche der Flüssigkeit und der Glasröhre zu klein l, um die Verhältnisse wesentlich zu beeinflussen.

Drittes Capitel.

Continuirliche Erregung von Elektricität und von elektrischen Strömen vermittelst des Contactes unveränderlicher heterogener Körper und dazugehörige Erscheinungen.

I. Berührung und Trennung fester Körper. Elektrisirmaschinen.

169 Schon Thl. I, §. 203 haben wir einen Apparat beschrieben, welcher eine dauernde Elektricitätserregung durch den Contact von festen Körpern unter einander gestattet; ein abgeleiteter Zinkblechtrichter, durch welchen Kupferfeile auf einen Blechteller fallen. — Zur Erzeugung grösserer Elektricitätsmengen dienen die Elektrisirmaschinen, bei denen meist ein schlechter Leiter, ein Dielektricum mit einem guten Leiter in Contact gebracht und dann wieder von ihm getrennt wird.

Die dielektrischen Körper hat man bei den Elektrisirmaschinen in verschiedenen Formen, als Scheiben, Cylinder, Kugeln, verwendet. Wir beschreiben nur einige der gebräuchlichsten Formen der mannigfach abgeänderten Maschinen[1]).

Bereits Thl. I, §. 30 haben wir vorläufig eine einfache Form der Scheibenmaschine angegeben, bei welcher die Elektricität der Scheibe sowie die des Reibzeuges auf besonderen Conductoren angesammelt wurde.

Die Construction dieser Maschine rührt im Wesentlichen bereits von Le Roy[2]) her und ist neuerdings wiederum von Winter in etwas ab-

---

[1]) Ueber das Geschichtliche und die älteren Constructionen siehe unter anderem Gehler's Wörterbuch 3, p. 413*. — [2]) Le Roy 1772; auch schon Sigaud de la Fond (1756), siehe dessen Précis historique et experimental des phénomènes électriques, pt. 1, Sect. 1, Chap. 2, Paris 1781, 8^0, p. 298*.

geänderter Form, Fig 32, eingeführt worden. Auf den Conductor wird, um seine Oberfläche zu vergrössern, ein grosser polirter Holzring aufgesetzt, in dessen Inneres ein Draht eingelegt ist [1]).

Fig. 32.



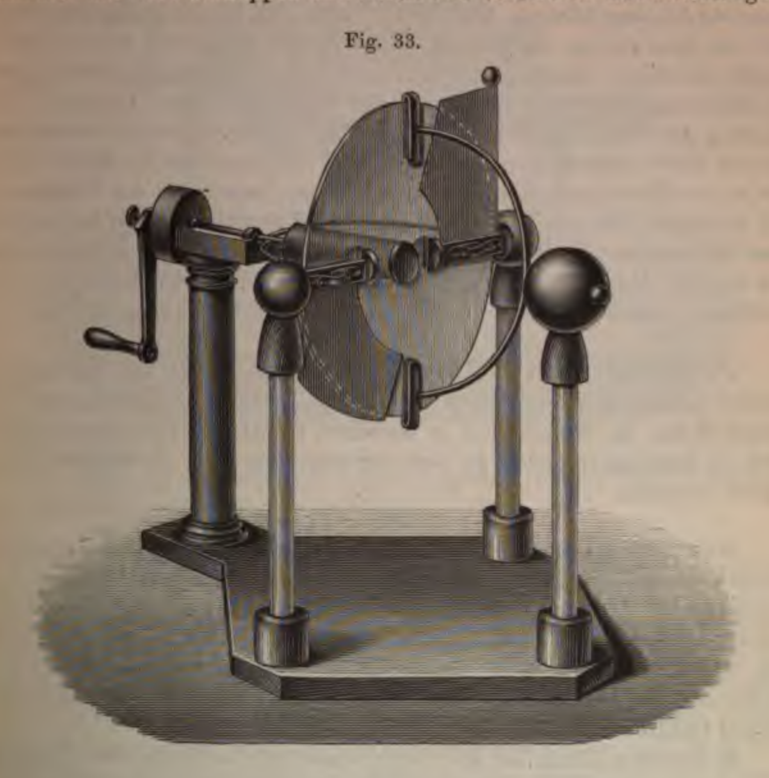
170 Eine andere zweckmässige Form [2]) ist die folgende: Auf einem Holzbrett, Fig. 33, ruht auf einem Holzstativ eine horizontale Glasaxe, auf deren eines Ende eine Kurbel, auf deren anderes eine kurze Metallröhre mit ausserhalb eingeschnittenem Schraubengang aufgekittet ist. Auf dieselbe passen zwei innen mit messingenen Schraubenmuttern versehene auf ihrer Aussenseite flach abgerundete Holzscheiben, zwischen die eine Glasscheibe von etwa 75 cm Durchmesser geschraubt wird. In der Ebene der Scheibe stehen neben derselben zwei weitere Glassäulen, die oben Messingkugeln von 12 bis 13 cm Durchmesser tragen. An den Messing-

---

[1]) An Stelle des Winter'schen Ringes bedient sich **Emsmann** (Pogg. Ann. **145**, p. 332, 1872*) einer Anzahl (3 bis 5) am einen Ende zugeblasener Glasröhren, die aussen mit Stanniol bedeckt, in einander gesteckt und endlich von einer unbelegten, etwa 5 cm weiten ähnlichen Röhre umgeben sind. Alle freien Ränder der Röhren liegen in einer Ebene und die daselbst endenden Staniolbelege sind mit einander und so mit dem Conductor der Maschine verbunden. — [2]) Vergleiche über zweckmässige Constructionen der Scheibenmaschinen **Riess**, Reibungselektr. **1**, p. 278 u. f.*

kugeln sind federnde, die Glasscheibe umfassende Messinggabeln angebracht, die um einen horizontalen Stahlzapfen sich ein wenig drehen können. Ihre beiden Hälften lassen sich um ein in ihrer Biegung befindliches Charnier auf- und zuklappen und durch eine beiderseits mit Metallkugeln

Fig. 33.



versehene Schraube gegen die Scheibe anpressen. Sie sind in der Mitte der Länge nach aufgeschlitzt. In die Schlitze der Gabeln werden die Reibzeuge eingesetzt, bestehend aus zwei an den Kanten abgerundeten Holzbrettern von 7 cm Breite und 22 cm Länge, auf deren Rückseite ein Metallstreifen eingelassen ist, der eine genau in die Schlitze passende Schraubenspindel trägt, auf welche eine Messingkugel von aussen geschraubt wird. Zwei die Pressschraube der Messingfeder umfassende in die hintere schmale Kante des Brettes eingeschlagene Stifte verhindern eine Drehung derselben. Auf der der Scheibe zugekehrten Seite sind die Bretter mit mehreren Lagen Flanell und darüber einem Stück Schafleder beklebt, welches mit Kienmayer'schem Amalgam (1 Thl. Zinn, 1 Thl. Zink und 2 Thln. Quecksilber s. w. u.) eingerieben wird. Gegenüber der die Axe mit der Scheibe tragenden Holzsäule steht auf der anderen Seite der Scheibe eine Glassäule, welche oben eine Metallkugel,

Conductor, trägt. An demselben dreht sich ein halbkreisförmiger allbügel, welcher an den Enden zwei parallele Messingcylinder trägt. in radialer Richtung die Scheibe umfassen und eventuell auf den zugekehrten Seiten mit kleinen Stahlspitzen versehen sind. Man nt sie Aufsaugekämme. Ein gleicher Bügel mit Messingcylindern dreht um eine, die Axe der Scheibe umfassende Messingröhre vorn an dem ger derselben. Der eine der Bügel wird mit seinen Endcylindern gegen Reibzeuge gelegt. der andere um 90° gegen den ersten gedreht. Die sung des Bügels an der Kurbelseite ist mit einem Draht verbunden, zur Erde abgeleitet wird. Je nachdem der Bügel am Conductor oder an der Kurbelseite die Reibzeuge berührt, ladet sich der Conductor negativer oder positiver Elektricität. An den Reibzeugen befestigte, a 60° umfassende Wachstaffetquadranten zwischen den ersteren und um 90° dagegen gedrehten Aufsaugern schützen die Scheibe vor der ührung mit der Luft [1]). Ueber ihre sonstige Wirkung s. §. 179.

Die Maschine von van Marum [2]) unterscheidet sich von der soeben chriebenen im Wesentlichen nur dadurch, dass die Metallbügel auf len Seiten der Scheibe nur in einfachen radial gestellten Metallcylinn als Aufsaugern enden, die also nur von einer Seite der Scheibe Elekiät entziehen.

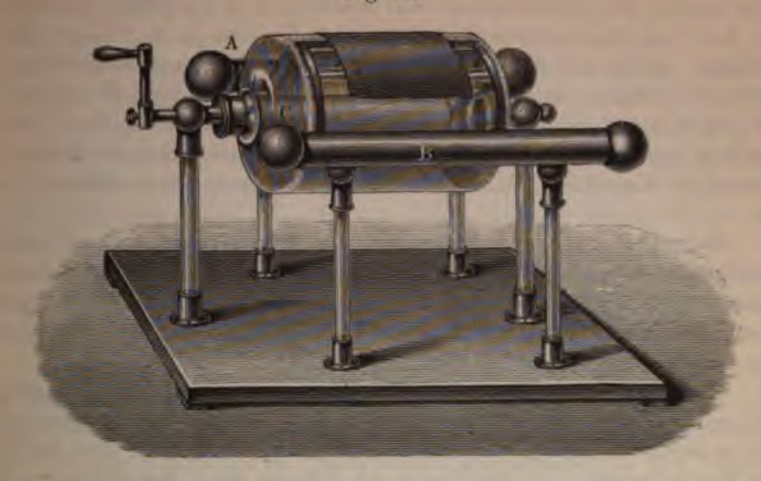
Statt der Glasscheibe hat man schon sehr früh Glascylinder *c* angeudet, die sich an einem, unterhalb oder an der Seite parallel ihrer Axe ebrachten Reibzeug reiben, welches auf Glasfüssen steht und abget oder mit einem besonderen Conductor *A* verbunden werden kann. 31. Auf der dem Reibzeug diametral gegenüberliegenden Seite beet ach der Axe parallel ein Aufsaugekamm, der mit dem durch ein tell isolirten Conductor *B* verbunden ist [3]).

In früheren Zeiten hat man auch Glaskugeln an Stelle der Cylinder Scheiben benutzt. Schon bei den Cylindern, welche selten in der tung parallel zur Axe ganz gerade sind. ist meist das feste Anliegen Reibzeuge auf ihrer ganzen Fläche sehr schwer zu erreichen; bei

[1]) [illegible] nach Riess, Reibungselektr. 1, p. 270, u. flgde., [illegible] andere zweckmässige Constructionen der Maschine be- [illegible] jetzt kaum noch gebrauchten Maschine von Rams- [illegible] in einem schmalen verticalen Holzrahmen, in dem oben [illegible] sind, welche im Winkelabstand von 180° auf [illegible] Horizontalebene umfassen die Scheibe ⊂förmige [illegible] welche an zwei auf Glasfüsse parallel neben ein- [illegible] Conductoren befestigt sind. Die Axen derselben [illegible] der Scheibe entfernten [illegible] verbunden. — [2]) van Marum, [illegible] Folge, p. 62. Leipzig 1798*. — [illegible] Winkler Gedanken von den Eigenschaf- [illegible] 1744 [illegible] Viel gebraucht wurden [illegible] Phil. Trans. 1774, p. 79*).

den Kugeln ist dies noch viel mehr der Fall. Man beschränkt sich deshalb jetzt fast ausschliesslich auf die Construction der Scheibenmaschinen,

Fig. 34.



um so mehr, als man sich zur Hervorbringung grosser Elektricitätsmengen überwiegend der Influenzmaschinen bedient.

Wir wollen jetzt die einzelnen Theile der Maschinen näher betrachten. 173
Die Reibzeuge müssen so breit, der Druck gegen die geriebenen Glaskörper muss so bemessen sein, dass alle einzelnen Stellen des letzteren beim Durchgang durch die Reibzeuge mit dem Amalgam darauf in Berührung kommen. Eine weitere Vergrösserung der reibenden Fläche und stärkerer Druck befördert die Elektricitätserregung nicht weiter. Deshalb ist es auch zweckmässiger, wenn die Scheiben u. s. f. ebene Flächen haben, unter das Leder der Reibzeuge nur einige Schichten Flanell oder dergleichen zu legen, nicht aber eine weiche Polsterung, welche mit der Zeit ihre Elasticität verliert.

Als Amalgam benutzt man jetzt gewöhnlich das von Kienmayer[1]). 174
1 Thl. Zinn und 1 Thl. Zink werden zusammen geschmolzen, dann 2 Thle. Quecksilber zugefügt. Das Gemenge wird in einer mit Kreide ausgestrichenen Holzbüchse bis zum Erkalten geschüttelt. Das Amalgam wird möglichst fein gepulvert und auf das mit vollkommen wasserfreiem Fett, z. B. Cacaobutter, dünn bestrichene Leder des Reibzeuges eingerieben. Auch gewöhnliches, von einem alten Spiegel abgekratztes, mit etwas Quecksilber verriebenes Zinnamalgam ist ganz brauchbar[2]).

---

[1]) Kienmayer, Vogt's Magazin [3] 6, p. 106, 1789*. — [2]) Früher bediente man sich des Zinnamalgams (Canton, Phil. Trans. 1762, p. 461*); das Zink-

175 Ueber die Wirksamkeit verschiedener Stoffe auf dem Reibzeug hat E. Becquerel[1]) einige Versuche angestellt.

Ein Funkenmikrometer wurde mit dem Conductor der Scheibenelektrisirmachine verbunden und der Maximalabstand A der Kugeln bestimmt, bei dem bei gleichmässiger Drehung der Scheibe noch Funken überschlugen, wenn auf die Reibzeuge mit etwas Fett verschiedene Pulver gebracht wurden. Demnach ist für Zink-Zinnamalgam, Musivgold $A = 100$ bis 140 mm, Talk, Schwefelantimon, Braunstein, Mehl 70 bis 100 mm, Gaskohle, Graphit, Zinkoxyd 40 bis 80 mm, Stanniol, Schwefelblumen 20 bis 40 mm, Bärlappsamen, Seifenpulver, A sehr klein.

176 Mehr Reibzeuge und Aufsauger, als je zwei diametral gegenüber stehende anzuwenden, ist nicht rathsam, da dann der Abstand zwischen ihnen zu klein wird und ein Uebergang der Elektricität der Ladung des Conductors eine Grenze setzt. Sonst würde dieselbe cet. par. der Anzahl der Reibzeuge proportional sein.

Im Uebrigen ist die in den Maschinen erregte Elektricitätsmenge, abgesehen von Nebenumständen, ungleichen Reibungen, Ableitungen u. s. f., der in der Zeiteinheit geriebenen Fläche des Dielektricums, also der Zahl der Umdrehungen, der Oberfläche der Scheibe oder des Cylinders der Maschine und der Länge des Reibzeuges proportional (s. w. u.).

177 Die Scheibe (resp. der Cylinder) der Elektrisirmaschine ist aus stark kieselhaltigem, gut isolirendem und wenig hygroskopischem, recht ebenem und dünnem Spiegelglas herzustellen, damit die Reibzeuge gleichmässig berührt werden und die Elektricitäten, welche in das Innere des Glases eindringen könnten, in möglichster Dichtigkeit an der Oberfläche angehäuft bleiben. Man prüft das Glas, indem man ein Stück davon längere Zeit an der Luft liegen lässt, dann nach Abreiben mit einem leinenen Tuch auf einem amalgamirten Leder reibt und sieht, ob es kleine Körper, wie Papierschnitzel u. dergl. m., stark anzieht. Oft wird nach längerem Gebrauch die obere, mehr hygroskopische Schicht der Scheiben entfernt und sie wirken besser. Zur Reinigung nach längerem Gebrauch reibt man sie am besten mit einem leinenen Tuch mit Benzol ab. Wirkt eine Maschine wegen der Feuchtigkeit der Luft nicht mehr ordentlich,

---

amalgam (4 Thle. Zink und 1 Thl. Quecksilber) ist von Higgins (Phil. Trans. 1778, p. 861*) eingeführt worden. Neuerdings wird empfohlen von Brame (Inst. 1873, p. 244*) ein Amalgam aus 8 Gewthln. Wismuth, 5 Blei, 3 Zinn und 7 bis 8 Quecksilber; Hearder (Phil. Mag. [4] **15**, p. 290, 1858*) 9 Gewthle. Quecksilber, 5 Zink, 3 Zinn; Böttger (Pogg. Ann. **137**, p. 175, 1869*) 2 Gewthle. reines Zink und 1 Quecksilber. Dietleu (Polyt. Centralbl. 1871, p. 399*) reibt Zinkspähne und Quecksilber unter Petroleum zu einem harten Amalgam zusammen, welches er nachher durch Pressen vom Petroleum befreit. Tarelli (Cimento **7**, p. 360, 1858) wendet weiche Kohle an.

[1]) E. Becquerel, Compt. rend. **42**, p. 46, 1855*; Pogg. Ann. **98**, p. 509, 1856*.

so bewirkt ein radialer Strich von Talg auf beiden Seiten der Scheibe, dass dieselbe sich bei der Drehung mit einer dünnen Fettschicht bedeckt, wodurch der Niederschlag der Feuchtigkeit vermindert und die Maschine wirksamer wird [1]).

An Stelle des Glases hat man viele andere Stoffe benutzt; namentlich z. B. in den Scheibenmaschinen Schellackplatten, die leicht zerbrechen, sowie Ebonitplatten, wobei indess die Reibzeuge statt mit Amalgam mit Pelzwerk bekleidet werden. Die Ladung des Conductors ist dann negativ. Die ziemlich schnelle Veränderung der Oberfläche des Ebonits durch Oxydation unter Bildung von Schwefelsäure, welche durch die Ozonirung des Sauerstoffs der Luft, Bildung von salpetrichter Säure u. s. f. beschleunigt wird, beeinträchtigt die dauernde Anwendung desselben. Veränderte Scheiben kann man durch Abreiben mit Magnesia usta und Wasser und nachheriges Trocknen wieder brauchbar machen [2]). 178

Ausserdem hat man Maschinen mit Scheiben von Guttapercha [3]), auch mit Wollenzeugstreifen, welche über zwei Walzen gespannt waren und so einerseits zwischen den mit Pelz überzogenen Reibzeugen, andererseits zwischen den Kämmen des Conductors hindurchgingen [4]), mit Papierstreifen, mit Streifen von Pyroxylinpapier u. s. f. hergestellt. Alle diese Constructionen sind wegen der Hygroskopicität und der geringen Dauerhaftigkeit der Substanzen nicht in allgemeinen Gebrauch gekommen. — Otto von Guericke [5]) construirte seine Maschine aus einer grossen Schwefelkugel, an der er direct die Versuche zeigte, ohne die Elektricität erst auf einen Conductor zu übertragen.

Sind die Reibzeuge nicht mit den isolirenden Zeugstücken versehen, welche bis nahe an die Auffangkämme des Conductors reichen, so gleicht sich an der Stelle, wo der geriebene, z. B. positiv elektrisirte Isolator unter dem Reibzeuge hervortritt, seine Elektricität mit der entgegengesetzten Elektricität des Reibzeugs aus, oder wird durch dasselbe abgeleitet. Kleine Funken und Lichtbüschel sind daselbst im Dunkeln zu erkennen. Bringt man aber die isolirenden Zeugstücke an, so ist die Spannungsdifferenz zwischen der Glasplatte und ihnen etwa eben so gross, wie zwischen ersterer und dem Reibzeuge [6]); die Trennung der entgegengesetzt durch Contact geladenen Körper tritt erst an ihren Enden ein, und da sie schlecht leiten, können die Elektricitäten daselbst sich nicht völlig ausgleichen. Somit sind sie ganz wesentlich, um die Zufuhr der 179

---

[1]) Münch, Compt. rend. 30, p. 47, 1851*. — [2]) Gruel, Pogg. Ann. 156, p. 482, 1875*. — [3]) Barlow, Phil. Mag. [3] 37, p. 428, 1850*. — [4]) Walkiers de St. Amand, Lichtenberg u. A. siehe Gehler's Wörterbuch, 3. Cap. Elektrisirmaschine*. — [5]) Otto von Guericke, Experimenta nova Amsterd. 1672*. Neue Ausgabe, Leipzig, Drugulin, 1881*. — [6]) Vergl. Helmholtz, Wied. Ann. 7, p. 346, 1879*.

ktricität zum Conductor zu befördern. Zugleich hindern sie die Zerstreuung der Elektricität an die Luft.

Man stellt sie am besten aus Wachstaffet oder aus dünner gelber, a noch geölter Seide dar, die aussen lackirt wird. Sie müssen genau den Isolator anliegen. — Legt man z. B. bei einer Cylindermaschine Drehungsaxe des Cylinders parallel eine Schnur zwischen die Seide den Cylinder, so sinkt die Ladung des Conductors cet. par. auf die fte oder ein Viertel. Deshalb formt man diese Belege namentlich für indermaschinen besser aus parallelen über einander greifenden Seidenifen, die keine Falten bilden und sich an die zuweilen ungleich wei-Cylinder überall anschliessen [1]).

Die Zeugstücke brauchen etwa nur auf $^2/_3$ des von den geriebenen ilen bis zu den Auffangskämmen durchlaufenen Raumes zu reichen.

Die Auffänger des Conductors müssen selbstverständlich nur über die ebenen Stellen der Isolatoren hinüberreichen; ihre Spitzen können st. ein wenig dem Reibzeug zugewendet sein. Dem Conductor selbst t man zweckmässig eine langcylindrische Form, oder verlängert ihn ch einen Metallarm mit Kugel. Hierdurch sammelt sich bei der Influenz durch die Elektricität des Isolators die letzterem gleichnamige Elektricität auf der den Auffängern abgekehrten Seite möglichst fern von ihm an und kann nicht durch ihre Rückwirkung den Uebertritt der Elektricitäten des Isolators hemmen.

Fig. 35.



Zur Schätzung der Ladung des Conductors dient das Quadrantelektrometer von Henley, welches aus einem auf den Conductor aufzusetzenden Metallstab besteht, an dem ein um ein Charnier *c* drehbares, unten mit einem Korkkügelchen belastetes, dünnes Stäbchen von leichtem Holz hängt. Ein Halbkreis von Elfenbein gestattet bei der Elektrisirung des Apparats die Hebung des Stäbchens in Folge seiner Abstossung von dem Metallstab zu bestimmen. — (Genaue Messungen lässt der Apparat nicht zu [2]).

Will man die Wirksamkeit verschiedener Maschinen bei gleichem Conductor mit einander vergleichen, so kann man in einer gegebe-

[1]) Hearder, Phil. Mag. [4] 15, p. 290, 1858*. — [2]) Eine Veränderung Saxtorph, die indess das Instrument auch nicht zu genaueren Messungeeignet macht, vergl. Saxtorph, Elektricitätslehre 1, p. 79*; Riess, ungselektr. 1, p. 58, §. 52*.

nen Zeit die Zahl der Funken zählen, welche bei gleich schneller Drehung von einer Stelle des Conductors zu einer gegenübergestellten, zur Erde abgeleiteten Kugel, oder zwischen den einander auf eine bestimmte Entfernung genäherten Kugeln eines Henley'schen Ausladers überspringen, deren eine mit dem Conductor, deren andere mit der Erde verbunden ist [1]). Man kann auch mit dem Conductor eine aussen zur Erde abgeleitete Lane'sche Maassflasche verbinden und deren Entladungen zählen.

Bei den Elektrisirmaschinen sind die Gestalten der Theile, auf denen 182
sich die positive und negative Elektricität ansammelt, nicht gleich, so z. B. auch nicht bei der Maschine von van Marum, wenn man die Aufsauger des Conductors der Scheibe gegenüberstellt oder mit dem Reibzeug verbindet; die Vertheilung der beiden Elektricitäten ist also in beiden Fällen eine verschiedene. Da das Reibzeug mehr scharf gebogene Stellen darbietet, aus denen die negative Elektricität frei entweichen kann (während den Aufsaugespitzen des positiv geladenen Conductors stets die positiv geladene Scheibe gegenübersteht), so sammelt sich überhaupt hierbei die negative Elektricität meist in geringeren Mengen auf den mit dem Reibzeug verbundenen Conductoren an. Hieraus erklären sich manche scheinbare, später zu erwähnende Verschiedenheiten im Verhalten beider Elektricitäten.

Wir betrachten zunächst die Verhältnisse einer Scheibenmaschine, 183
bei der die Kämme des Conductors die beiden geriebenen Seiten der Scheibe umfassen. Treten die geriebenen Stellen an die Aufsauger heran, so vertheilt die positive Elektricität beider Seiten der Scheibe in den Kämmen negative Elektricität; während sich die positive zu den ferneren Theilen des Conductors begiebt. Bei der grossen Dichtigkeit der negativen Elektricität an den Spitzen der Aufsauger gleicht sie sich mit der positiven der Scheibe schon in sehr geringen Quantitäten aus, der Conductor ladet sich positiv, die Scheibe wird unelektrisch. Eine Grenze für diese Ausgleichungen resp. für die Ladung des Conductors ist gegeben, wenn die Anziehung der negativen, influenzirten Elektricität an den Aufsaugern des Conductors durch die positive der Scheibe gleich ihrer Anziehung durch die positive Ladung der übrigen Theile des Conductors ist (wobei die abstossende Wirkung der letzteren gegen die Elektricität der Scheibe vernachlässigt ist). Je dichter sich also auf der Scheibe die positive Elektricität anhäufen kann, desto stärker ist die Ladung des Conductors. Würde man das Reibzeug isolirt lassen, so könnte die Scheibe sich hierbei nach Herstellung des erwähnten Zustandes nur bis zu einer solchen Dichtigkeit mit positiver Elektricität laden, dass die Anziehung derselben gegen die negative Elektricität des Reibzeugs bei ihrer Berührung gerade der elektrischen Scheidungskraft gleich

[1]) Priestley, Hist. of El. 3, p. 107*.

re, welche an der Contactstelle von Reibzeug und Scheibe die Elek-
itäten von einander scheidet. Wird aber das Reibzeug abgeleitet,
kann, abgesehen von secundären Einflüssen, die Dichtigkeit auf der
eibe auf das Doppelte ansteigen (vgl. Thl. I, §. 214). Zugleich wird in
ge der veränderten Vertheilung die directe Ausgleichung der Elektri-
.ten zwischen Conductor und Reibzeug vermindert, und entsprechend
:hst die Ladung des Conductors nahe bis zum Potential der Scheibe.
;renzt ist dieselbe auch dadurch, dass bei einer bestimmten Dichtig-
; Elektricität an die umgebende Luft oder die benachbarten, am
·ksten influenzirten Leiter, namentlich an den stärkst gekrümmten
.len abgegeben wird.

Wird die Scheibe der Maschine am Reibzeug gerieben, so werden
ıt allein (wie man wohl annahm) ihre Molecüle dielektrisch polarisirt,
dern die geriebenen Flächen der Scheibe laden sich mit freier, z. B.
itiver Elektricität, welche hauptsächlich influenzirend wirkt. Findet
Reibung an beiden Seiten statt, so kehren ausserdem die Molecüle
: negativen Pole nach aussen, ihre positiven nach innen. Gehen beide
:hen der Scheibe an den Aufsaugern vorbei, so werden sie zunächst
lektrisch, oder bleiben noch schwach positiv, da zum Uebergang der
:tricität von den Kämmen zur Scheibe ein endliches Potential erforder-
ist. Sind die Flächen aber bereits längere Zeit gerieben, so dringt
positive Elektricität tiefer in das Innere der Scheiben ein; dann kann
.r negative Elektricität vom Conductor auf die beiden Seiten der
:ibe übertreten, als positive auf ihrer äussersten Oberfläche vorhanden
die letztere erweist sich nach dem Vorbeigang bei den Aufsaugern
·flächlich negativ. Beim Herantreten an die Reibzeuge giebt sie diese
ıtive Elektricität ab. Die Ladung der Scheibe mit positiver Elek-
tät vom Reibzeug bis zu den Aufsaugern, mit negativer von letzteren
zu dem Reibzeug kann man entweder durch Bestäuben mit Mennige-
wefelpulver, wobei man die nicht untersuchte Fläche auf eine abge-
·te Metallplatte legt, nachweisen, oder indem man der Scheibe von
.en Seiten zwei Metallplatten an isolirenden Handhaben nähert, die-
en vorübergehend ableitet, die Ableitung entfernt und die nunmehr
Scheibe entgegengesetzt geladenen Platten an einem Elektroskop
t. Hat man die Maschine längere Zeit gebraucht, so kann auch
vom Conductor kommende negative Elektricität in das Glas ein-
gen, sie wird nicht völlig vom Reibzeug abgeleitet. Dann wirkt die
chine beim Durchgang durch dasselbe schwächer. Lässt man sie
en, so dass jene Elektricität sich mit der noch tiefer eingedrunge-
positiven vereint, so wirkt die Maschine wieder stärker. — Dasselbe
ı man durch Reiben am Reibzeug unter Entfernung des Conductors er-
·n, wobei sich mehr positive Elektricität auf der Scheibe anhäuft [1]).

[1]) Buff, Lieb. Ann. 119, p. 531, 1861*.

Werden, wie bei der Maschine von van Marum, der auf beiden 185
Seiten geriebenen Scheibe nur von einer Seite die Aufsaugekämme genähert, so wirkt die Ladung der Scheibe auf beiden Seiten durch Influenz auf die Kämme, wenn auch auf der ihnen zugekehrten Seite stärker, als auf der abgekehrten Seite. Demnach strömt von den Kämmen etwas weniger als die doppelte negative Elektricitätsmenge auf die erstere Seite, als positive Elektricität darauf angesammelt ist, bis das Potential auf die negative Elektricität in den Kammspitzen zu klein ist, um einen Uebergang derselben in Funkenform auf die Scheibe zu veranlassen. Im Ganzen wird also dem Conductor beinahe ebenso viel negative Elektricität entzogen, wie mit Aufsaugekämmen auf beiden Seiten; die Maschine wirkt bei gleicher Drehungsgeschwindigkeit fast ebenso stark. Die Scheibe ist jetzt auf der ersten Seite negativ, auf der nicht dem Kamm gegenüberstehenden Seite nach wie vor positiv geladen, was auf die vorher angegebene Weise erkannt werden kann. Bei der Reibung am Reibzeug stellt sich die frühere Ladung wieder her.

Sind der Scheibe von beiden Seiten die Aufsaugekämme genähert, steht aber der eine näher, so wird entsprechend die dem letzteren gegenüberliegende Seite der Scheibe überwiegend negativ, die andere positiv.

Wird die Scheibe nur von einer Seite gerieben, so wird auch nur 186
auf dieser freie positive Elektricität angehäuft, die dielektrischen Molecüle kehren sich derselben mit ihren negativen Polen zu, und der nicht geriebenen Fläche mit ihren positiven. Geht die Scheibe durch die beiderseitigen Aufsaugekämme hindurch, so strömt namentlich zur geriebenen Fläche, schwächer auch durch die Durchwirkung der Elektricität auf derselben und die Wirkung der positiven Elektricität der polarisirten Molecüle auf der nicht geriebenen Fläche zu letzterer negative Elektricität von den Kämmen über. Die Scheibe ist nunmehr auf beiden Seiten negativ geladen. Die Ladung des Conductors ist etwas kleiner, als bei beiderseitiger Reibung [1]).

Findet auch hier die Ableitung nur auf der geriebenen Fläche 187
statt (wie ganz analog bei den Cylindermaschinen), so wird die hintere Fläche (die innere Fläche des Cylinders) nur durch dielektrische Polarisation positiv und depolarisirt sich wieder bei Entladung der geriebenen Fläche an den Aufsaugern. Die hintere Fläche wirkt eben nicht. Leitet aber die nicht geriebene (innere) Fläche, etwa durch oberflächliche condensirte Feuchtigkeitsschichten, und ist sie durch die Fassungen und das Gestell zur Erde abgeleitet, so ladet sie sich allmählich durch Influenz negativ, wodurch der Uebertritt der negativen Elektricität

[1]) Vergl. über diese Vorgänge namentlich Buff, Lieb. Ann. l. c.*, dann auch Ferrini, Rendic. Lomb. [2] 5, p. 535, 1872*, und Tarelli, Cimento 7, p. 360, 1858, wobei indess die Verhältnisse nicht immer ganz klargelegt sind.

den Aufsaugern zu der geriebenen Fläche verringert wird. Die schine wirkt schwächer [1]).

In der That lässt sich aus demselben Grunde eine innen benetzte sröhre durch Reiben auf der Aussenfläche scheinbar nicht elektrisch chen [2]), sie zieht kleine Körperchen wegen der Wirkungen der Elekität auf der Aussenfläche und der entgegengesetzten Influenzelektriciauf der Innenfläche kaum an. — Bringt man ebenso zwischen zwei dieselbe Axe aufgesetzte Scheiben, welche mit ihren Aussenflächen den Reibzeugen und den Aufsaugekämmen eines gemeinsamen Contors vorbeigehen, abgeleitete Spitzen an, die sich beiden Scheiben zuden, so ladet sich bei der Drehung derselben der Conductor nur wach, da hier aus den influenzirten Spitzen auf die Innenflächen die gegengesetzte Elektricität übergeht, wie auf den Aussenflächen ert ist [3]).

Lässt man die Scheibe einer Elektrisirmaschine nach Entfernung isolirenden Zeugstücke an dem isolirten Reibzeug vorbeirotiren, so icht sich, wie schon erwähnt, an der Austrittsstelle der Scheibe aus Reibzeug die positive Elektricität der ersteren mit der negativen letzteren partiell aus. So entsteht ein Strom negativer Elektricität dem Reibzeug in der Richtung der Drehung der Scheibe, ein gleichthiger Strom positiver in entgegengesetzter Richtung. Verbindet man vorderen und hinteren Rand des Reibzeugs mit einem Galvanometer, zeigt dieses den betreffenden, im Galvanometer von der Austrittsstelle [illegible] des Isolators in das Reibzeug verlaufenden positiven [illegible] Bei wiederholter Drehung der Scheibe müsste bald eine Maxi-[illegible] des Isolators und Reibzeuges, also ein Gleichgewichtszustand [illegible] Da aber die Scheibe sich durch Berührung mit der Luft theil-[illegible] so dauert der Strom an [4]).

[illegible] derartige Ströme beobachtet, indem er auf eine Glas-[illegible] elasticum geklebtes Stück Schafleder von 40 mm [illegible] mittelst zweier zu seitlichen Ständern gezogener [illegible] Ränder presste, auf beiden Seiten des Reibzeuges [illegible] Gummi und Leder einklebte und dieselben durch [illegible] einem Spiegelgalvanometer verband. Bei der [illegible] ergaben sich Ströme von der oben angeführten [illegible] oder amalgamirt, so wuchs die Stärke der Ströme. [illegible] der Weise genäherter Metallkamm an-[illegible] wie das Reibzeug, dessen beide Klemmschrauben [illegible] dem Galvanometer in Verbindung gesetzt, so

[illegible] — [2]) [illegible] Belli, [illegible] — [3]) [illegible] Wiener Ber. [illegible] p. [illegible] Wied. Ann. [illegible] — [4]) Holtzer. Ber. d. k. [illegible] Pogg. Ann. 133 [illegible]

betrug die hierbei ausgeglichene Elektricitätsmenge etwa um 1,84 mal so viel, als im Strome des Reibzeuges für sich. — Selbstverständlich kann man beide Ströme vereint durch das Galvanometer leiten, indem man den einen seiner Leitungsdrähte mit der an der Austrittsstelle der Scheibe befindlichen Klemme am Reibzeug und dem Kamm davor, den anderen mit der Klemme an der Eintrittsstelle verbindet. — Werden beide Klemmen am Reibzeug unter einander und dann durch das Galvanometer mit dem Kamm verbunden, so geht durch dasselbe ein Strom von letzterem zu ersterem. Wird der Isolator durch die Reibung entgegengesetzt erregt, so kehrt sich die Erscheinung um.

Wird eine Reihe von Reibzeugen neben einander auf der Walze an- 190
gebracht und werden je die vorderen und je die hinteren Kanten derselben unter einander und so mit dem Galvanometer verbunden, so addiren sich die Ströme in ihnen bei der Drehung der Walze; die ausgeglichene Elektricitätsmenge wächst proportional der Zahl der Reibzeuge, abgesehen von Nebenumständen. Wird um die Walze ein durch Seidenbänder gespannter Lederriemen gelegt, welcher sie auf einem weiteren Theile der Peripherie umfasst, und da, wo er sie nicht berührt, an seinen Enden geschlossen ist, so erhält man beim Aufsetzen von zwei mit Galvanometerdrähten verbundenen Elektroden ebenfalls Ströme, die an allen Stellen des Riemens in ihm von der Trennungsstelle von den einzelnen Stellen der Walze zu der ersten Berührungsstelle mit denselben verlaufen; auch wenn man etwa noch zwischen den Elektroden, welche auf die fest an die Walze gedrückten Theile des Riemens aufgesetzt sind, den Riemen durch einen Seidenfaden von der Walze abhebt.

Umgiebt der Lederstreifen die Walze ganz vollkommen, so entstehen beim Aufsetzen der Elektroden des Galvanometers auf verschiedene Stellen derselben ähnliche Ströme, indess von veränderlicher Richtung und Intensität, so dass sie jedenfalls von der ungleichen Innigkeit der Berührung zwischen Glas und Leder beeinflusst sind.

Gefettete oder mit Wasser angefeuchtete Lederstreifen, Streifen von Leinwand, Hanf etc. ergaben analoge Resultate. Aehnliche Versuche lassen sich auch an Scheibenmaschinen anstellen.

Ganz ähnlich verhalten sich Lederröhren, deren Enden mit dem 191
Galvanometer verbunden sind und durch die ein Glasstab hindurch gezogen wird. Der Strom geht wieder durch das Galvanometer von der Austrittsstelle des Glasstabes zur Eintrittsstelle. Wird umgekehrt ein mit einem amalgamirten Lederstreifen umwundener Glasstab durch eine an ihren beiden etwas aufgeweiteten Enden aussen und innen mit Stanniolringen beklebte Glasröhre hindurchgeschoben, so ist die Stromesrichtung in dem die Ringe verbindenden Galvanometer entsprechend der entgegengesetzten Elektrisirung der Glasröhre entgegengesetzt. Wird die Glasröhre durch eine mit Schellack überzogene Glasröhre ersetzt, so

[illegible] entgegengesetzten [illegible] Stromes- [illegible]

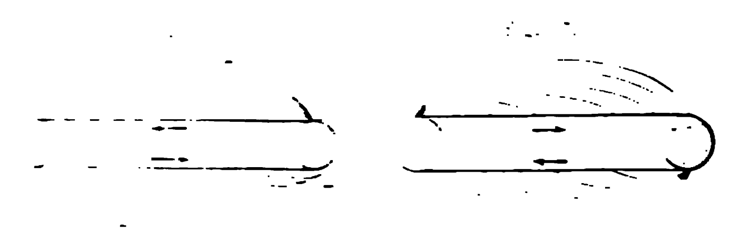
[illegible] die entgegengesetzten Lagen [illegible] wobei es indess [illegible] trennen ist, weil sich nach- [illegible]

[illegible] Lederriemen [illegible] zwei [illegible] in verschiede- [illegible] die Stromintensität. [illegible] constant, war aber [illegible] Drehungsgeschwin- [illegible] Abstand [illegible] der Spitzen zu [illegible] Formel [illegible] dargestellt werden. [illegible] wurde der Strom [illegible] Elektricität nicht wieder zur [illegible]

[illegible] beiden Seiten des [illegible] entgegengesetzt, wie Zöllner angiebt. [illegible] positiven Elektricität der Walze ist das [illegible] stärker an der Eintrittsstelle); [illegible] positiver Elektricität ist es an der Austrittsstelle [illegible] Galvanometer mit [illegible]

[illegible] geriebenen [illegible] beschrie- [illegible] Versuch von [illegible]

[illegible] Ann. de [illegible] Gass- [illegible]



[illegible] Rotations- [illegible] messer, das [illegible] Curven gleicher [illegible] und [illegible] Verhältnissen [illegible] veranschaulicht

Felici[1]): Vor dem Ende des Balkens einer Drehwage ist die Wand ihres Kastens durch Wachstaffet geschlossen. Davor rotirt ein horizontaler Cylinder von Schellack um eine verticale Axe. Zwischen der Drehwage und dem Cylinder ist ein wollenes Band befestigt, gegen welches bei der Rotation die Enden des Cylinders sich reiben. Dabei wird der Arm der Drehwage nach der Seite abgelenkt, wohin sich das ihm benachbarte Ende des Cylinders dreht, wohl weil dasselbe unmittelbar, nachdem es vom reibenden Bande kommt, am stärksten elektrisirt ist und durch Influenz den Balken anzieht, bei der Rotation in der Luft bis zum neuen Contact mit dem Reibzeug aber einen Theil seiner Elektricität verliert, also eine schwächere Influenz und Anziehung gegen den Balken ausübt.

II. Berührung und Trennung von festen Körpern und Flüssigkeiten. Dampfelektrisirmaschine. Strömungsströme.

Wie durch die Trennung fester Körper von einander, welche vorher 194
in Contact gewesen sind, eine andauernde Quelle von Elektricität hergestellt werden kann, so kann dies auch bei der Bewegung von Flüssigkeiten an festen Körpern geschehen, wie wir schon Thl. I, §. 259 erwähnt haben.

Hierauf beruht die Dampfelektrisirmaschine von Armstrong[2]), welcher zuerst nach der zufälligen Beobachtung der Elektricitätserregung beim Ausströmen des Dampfes aus einem Dampfkessel eine analoge Beobachtung an einer auf einer isolirenden Unterlage stehenden Locomotive gemacht hatte.

Ein auf mehr als sechs Atmosphären geprüfter, von innen zu heizender Dampfkessel, Fig. 38 (a. f. S.), von etwa 44 cm Durchmesser und 96 cm Länge mit Wasserstandsrohr und Schornstein steht auf vier Glasfüssen. Oben ist

---

Vergleiche auch eine auf folgende Hypothesen basirte Theorie dieser Erscheinungen von Riecke (Wied. Ann. 3, p. 414, 1878*):

Ein unendlich schmaler Streifen werde auf einer unendlich grossen isolirenden Oberfläche transversal verschoben. Dann soll sein:

1) Die in der Zeiteinheit durch die Reibung auf der Oberfläche des Reibers entwickelte Elektricitätsmenge proportional dieser Oberfläche.

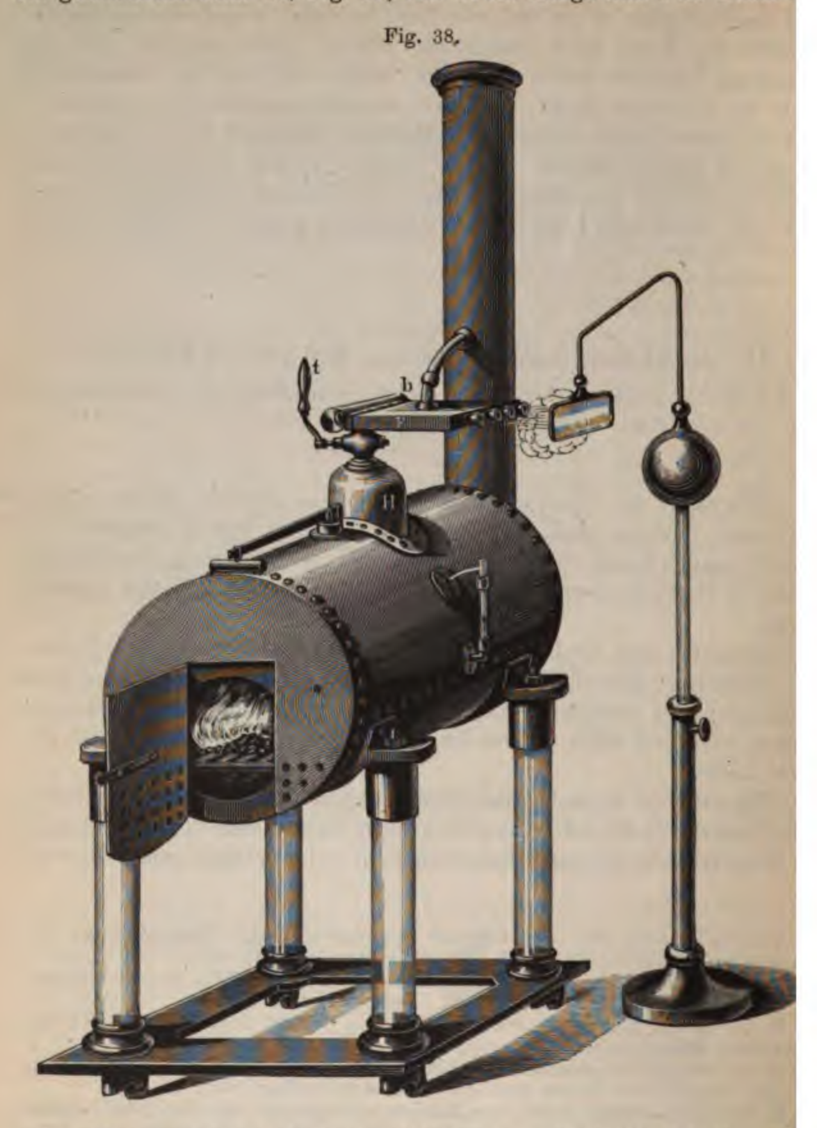
2) Die Menge der geschiedenen Elektricität proportional der Geschwindigkeit, mit welcher der Reiber über die Oberfläche geführt wird.

3) Der scheidenden Kraft des Reibers wirken die von der geschiedenen Elektricität ausgeübten Kräfte entgegen. Diese Kräfte verursachen eine fortdauernde Wiedervereinigung der geschiedenen Elektricitäten. Die dadurch bedingten Elektricitätsverluste des Reibers und Isolators entsprechen formell den bei der Zerstreuung der Elektricität in die Luft zur Geltung kommenden Gesetzen.

[1]) Felici, N. Cimento 19, p. 345, 20, p. 70*; Arch. des sc. phys. et nat. [2] 22, p. 342, 1865*. — [2]) Armstrong, Mech. Mag. 43, p. 64, 1845*.

auf denselben ein Helm mit einem Hahn aufgesetzt, welcher einen iso
renden Griff t von Hartgummi hat. Ueber dem Hahn ist auf dem Kes
ein gusseisernes Rohr bc, Fig. 39, von 24 cm Länge und 5 cm Dicke a

Fig. 38.



gebracht, an welches sechs horizontale in einem Kasten voll kaltem Wa
ser liegende Röhren angesetzt sind, durch die der Dampf ausströ
Vorn sind an denselben Mundstücke, Fig. 40, befestigt, in denen e
Rohr ab von hartem Holz steckt, welches im Inneren einen mit ein

Querplatte versehenen Messingring $r\,r$ trägt, um welche der Dampf herum gehen muss.

Ein Rohr zwischen dem Kasten und Schornstein dient zum Abführen des darin gebildeten Dampfes. In den Strahl des Dampfes stellt man

Fig. 39.



Fig. 40.



einen in einem Rahmen angebrachten Spitzenkamm, welcher mit einer auf einem Glasstab stehenden Metallkugel verbunden ist.

Je nachdem man die negative Elektricität des Kessels oder die positive des Dampfes auffangen will, leitet man den Kamm oder den Kessel ab.

Eine solche Maschine liefert sehr bedeutende Elektricitätsmengen, 195
so dass man z. B. durch sie eine Batterie von 36 Quadratfuss Oberfläche in 30 Secunden laden kann. Wird ein Galvanometer einerseits mit dem Kessel, andererseits mit der Erde verbunden, so zeigt sich eine mit der Spannung des Dampfes wachsende Ablenkung einer Nadel [1]).

Dieselbe Zunahme der Spannung mit wachsendem Druck kann man auch beim Ausströmen des Dampfes aus einem Papin'schen Topf durch ein geeignetes Mundstück, wie bei der Armstrong'schen Maschine, mittelst eines Henley'schen Quadrantelektrometers beobachten. Nach Seyffer [2]) betrugen z. B. die Ausschläge A desselben

Druck	1/2	3/4	1	1 1/2	2	2 1/2	3 Atmosphären
$A =$	4	22	28	38	80	85	90

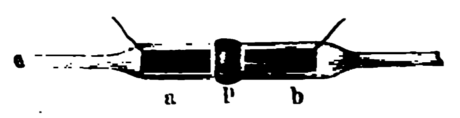
In ähnlicher Weise erhält man dauernde Elektricitätserregungen, 196
wenn man einen Flüssigkeitsstrom an einer festen Wand vorbei strömen lässt. Dieselben können zur Erzeugung von elektrischen Strömen dienen.

Legt man nach Quincke [3]) zwischen zwei Glasröhren a und b, Fig. 41 (a. f. S.), mit abgeschliffenen Rändern, welche zwei an eingeschmolzenen Platindrähten befestigte Platinelektroden enthalten, eine Platte p von porösem Thon, füllt die Röhren mit Wasser und presst dasselbe durch die

[1]) Matteucci, Compt. rend. 20, p. 1098, 1845*. — [2]) Seyffer, Pogg. Ann. 90, p. 570, 1853*. — [3]) Quincke, Pogg. Ann. 107, p. 1, 1859*, 110, p. 38, 1860*.

ose Wand, so zeigt ein mit den Platindrähten verbundenes Galvanoter mit vielen Windungen einen Strom an, welcher durch die Thonad in der Richtung der Strömung des Wassers geht. Nach Aufhören

Fig. 41.

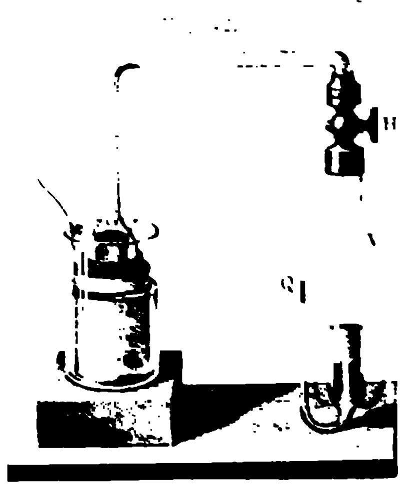


Bewegung des Wassers zeigt sich im Galvanometer ein durch die arisation der Platinelektroden verursachter Strom von entgegenetzter Richtung. — Man kann diese Ströme mit dem Namen Diaragmenströme bezeichnen.

Es ist hierbei nöthig, die durch die Ungleichheiten der Oberflächen Platinelektroden entstehenden Ströme völlig aufzuheben. Dies geieht nach der Methode von E. du Bois-Reymond, indem man von i sehr nahe an einander liegenden Punkten des Schliessungskreises er Daniell'schen Kette eine Nebenleitung zu den Elektroden anlegt, so dass der durch dieselben fliessende abgeleitete Strom den ch ihre Ungleichheit bewirkten gerade aufhebt.

Die Bewegung des Wassers wird entweder nur durch Saugen oder ch einen hydrostatischen Druck, oder auch in folgender Weise hervoracht, bei der man zugleich die sonst sehr schwachen Ströme von as grosser Intensität erhalten kann.

Auf einen Cylinder von porösem Thon (Fig. 42) wird eine Glas-... nem Rohr gekittet, und dieses Rohr mit einem zwei Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure enthaltenden Glasrohr *V* durch den Hahn *H* verbunden. An das Glasrohr *V* ist seitlich ein enges Rohr angeschmolzen, welches einen Quecksilbertropfen *Q* enthält und oben zugeschmolzen wird. Der Thoncylinder ist mit einer Platinplatte *P* umgeben. In demselben steht gleichfalls eine Platinplatte P_1, von der ein Platindraht, welcher in die auf den Cylinder gekittete Glocke eingeschmolzen ist, nach aussen führt. Die Platinplatten wer-



mit einem Galvanometer von etwa 6000 Windungen verbunden. Durch bindung der Elektroden im Rohr *V* mit einer Säule entwickelt man

darin Knallgas, bis der durch den Quecksilbertropfen Q angezeigte Druck etwa drei Atmosphären beträgt. Beim Oeffnen des Hahnes H strömt die Flüssigkeit von innen nach aussen durch den Thoncylinder, und das Galvanometer giebt einen diesem Flüssigkeitsstrom gleichgerichteten galvanischen Strom an.

Statt eines Diaphragmas von Thon kann man in dem Apparat, Fig. 137, auch Diaphragmen aus mehrfachen Lagen von Seidenzeug oder Lagen von Spähnen von Elfenbein, Glas, Sand, Kiehnen-, Linden- oder Eichenholz, Schwefel, Graphit verwenden, welche in Glasröhren fest eingestampft sind, die beiderseits mit Seidenzeug überbunden werden, oder Bunsen'sche Kohle, Platinschwamm, Eisenfeile. Die Ströme bewahren hierbei stets dieselbe Richtung.

Lässt man Wasser plötzlich durch eine Thonwand strömen, so tritt der Strom unmittelbar mit dem Beginn des Fliessens desselben ein, da ein Froschmuskel, der in den Stromkreis des Diaphragmenapparates gebracht wird, ehe man die Bewegung des Wassers einsetzt, beim Beginn derselben eben solche Schliessungszuckungen zeigt, wie wenn er während der Strömung des Wassers in denselben eingeschlossen wird.

Zusatz von Säuren und Salzlösungen zum Wasser vermindern die Intensität des Stromes, sehr bedeutend auch Terpentinöl. — Zusatz von ein wenig Seife oder Alkohol vermehrt dieselbe dagegen.

Die elektromotorische Kraft der Ströme wurde bestimmt, indem 197
zwei Diaphragmenapparate zugleich in den Stromkreis des Galvanometers zuerst so eingefügt wurden, dass sich ihre Ströme addirten, sodann, dass sie sich subtrahirten. Nach der Fechner'schen Methode ergiebt sich daraus das Verhältniss der elektromotorischen Kräfte.

Bei Anwendung verschieden dicker Thonplatten von 1,025 bis 4,682 mm Dicke und bei Verminderung der freien Oberflächen der Thonwände zeigt sich die elektromotorische Kraft von der Dicke der Thonwände und ihrer Oberfläche unabhängig, aber proportional dem angewandten Druck.

Auch bei Anwendung der Poggendorff'schen Compensationsmethode folgen dieselben Resultate. Bei Einschaltung verschiedener Diaphragmen und mit reinem Wasser ergaben sich nach dieser Methode folgende elektromotorische Kräfte für den Druck einer Atmosphäre, wenn die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette gleich 100 ist.

bragma von

hwefel	977,07	Asbest	22,15
quarzsand	620,49	Porzellanmasse . . .	19,86
llackpulver . .	330,01	Elfenbein	3,10
. . . .	115,45	Thierischer Blase. . .	1,51
ntem Thon. .	36,15		

Beim Schwefel zeigt sich bei längerem Hindurchpressen von Wasser langsame Abnahme der elektromotorischen Kraft.

Wenn man nun auch, namentlich beim Schwefel, meist eine schwach ... Reaction des durch denselben hindurchgeflossenen Wassers, bei der ... eine schwach alkalische Reaction desselben wahrnimmt, so kann ... Verunreinigung des Wassers doch nicht die Ursache der Erzeugung ... Ströme sein, denn dieselbe würde nicht elektromotorische Kräfte hervorrufen können, welche fast zehnmal grösser sind, als die eines Daniell'... Elementes.

Wurden durch einen Apparat, welcher ein Diaphragma von verglühter ...zellanmasse enthielt, Wasser und Lösungen von Kochsalz getrieben, ... auf 1 g Flüssigkeit resp. 0,00025, 0,0005 und 0,005 g Salz enthiel..., so ergaben sich elektromotorische Kräfte, die im Verhältniss von ...: 11,01 : 7,64 : 4,06 standen.

Bei reinem Wasser und wasserhaltigem Alkohol von 0,9694 und ...497 specif. Gewicht war das Verhältniss der elektromotorischen Kräfte ...ich 50,72 : 54,61 : 56,0. Die durch das Diaphragma gegangene Flüssig... ist reicher an absolutem Alkohol, als vor dem Durchgang durch das...

Diese Ströme beruhen nicht auf der Verschiedenheit des Druckes in ...den Abtheilungen des Apparates, da sie beim Ersatz der Thonplatte ...ch eine Metallplatte sogleich fortfallen.

... thermoelektrischen Ursprungs, da bei Erwärmung ... Thonwand durch eine in den Apparat eingeführte, ... Platinspirale kein wesentlicher Strom im ... umgekehrt eine Thermosäule von drei Neusilber... Löthstellen auf die eine Seite der Thonwand auf... ...pressen der Flüssigkeit kaum einen Thermostrom ...

... durch den Contact der Flüssigkeit mit der Thon... ... wir dies später weiter ausführen werden.

... System von capillaren Thonröhren ... solches wirken kann, so treten dieselben Er... ...fliessen von Flüssigkeiten durch eine einzelne ...

... durch Capillarröhren von 0,949 bis 0,152 mm ... Länge vermittelst hydrostatischer Drucke, ... Wasser in der einen oder ... Wasser befand sich in einer Woulf'schen ... zweiten Flasche verbunden war, die mit

... Ges. 24. p. 317, 1872*; Pogg. Ann.

einem verschieden hoch zu stellenden Quecksilbergefäss communicirte, wodurch die Luft in ihr comprimirt wurde. Aus den Capillarröhren floss das Wasser ebenfalls in eine Glasflasche [1]). In seitliche Ansätze der Capillarröhren waren Platindrähte eingeschmolzen, welche die Leitung zu einer Spiegelbussole vermittelten. Die beim Durchpressen des Wassers durch die Röhren erhaltenen Ströme flossen in letzteren in der Richtung der Bewegung, ihre Intensitäten waren nahezu proportional den Druckdifferenzen.

Wurde in den Stromkreis der Röhren ein Daniell'sches Element eingeschaltet und der Ausschlag der Bussole beobachtet, während das Wasser ruhte, so ergab sich (zunächst ohne Berücksichtigung der Polarisation), dass die elektromotorische Kraft des „Strömungsstroms" [2]) bei einer Druckdifferenz von 1 Atmosphäre in Röhren von 20 mm Länge und 0,553 oder 0,949 mm Durchmesser resp. etwa 0,247 und 0,43 D. betrug.

Diese Elektricitätserregung ist nicht durch die Bewegung der Flüs- 200
sigkeit als solche bedingt; sie zeigt sich nicht in frei ausfliessenden Wasserstrahlen.

Senkt man in dieselben zwei Platinelektroden oder besser zwei vorn bis auf eine kleine Oeffnung zugeschmolzene Glasröhren, welche mit Wasser gefüllt sind und in die hinten die mit dem Galvanometer verbundenen, vorher sorgfältig ausgeglühten Platindrahtelektroden eingeschmolzen sind, so erhält man im Galvanometer keinen Strom [3]), auch wenn der Wasserstrahl zwischen den Elektroden ganz klar und continuirlich ist. Ebenso wenig zeigt sich eine Potentialdifferenz an einem Quadrantelektrometer, dessen eines Quadrantenpaar mit der einen Elektrode verbunden ist, während das andere Paar und die andere Elektrode zur Erde abgeleitet sind. Bringt man die eine Elektrode einige Centimeter über der Ausflussöffnung in dem gläsernen Ausflussrohr, die andere im Auffangegefäss an und senkt nachher die Ausflussöffnung bis in das Wasser in letzterem, so sind die beobachteten elektromotorischen Kräfte die gleichen; sie rühren also nur von dem vom Wasser durchströmten Theil des Ausflussrohres her [4]).

---

[1]) Man muss hierbei darauf achten, dass das durch die Capillarröhren fliessende Wasser nicht etwa z. B. zwischen einem Messinghahn der Wasserleitung, aus der es austritt, und einem auf dem Boden stehenden Metall-(Zink)-gefäss, in welches es einfliesst, eine continuirliche Verbindung herstellt, wodurch ein galvanischer Strom zwischen dem Messing des Hahns, dem Wasser und dem Zink entstehen würde. Fliesst der Strahl aus einem isolirten Gefäss aus und fällt in ein isolirendes Gefäss oder zerfällt er nach dem Austritt aus dem Capillarrohr in getrennte Tropfen, so ist diese Fehlerquelle beseitigt. Vergl. die betreffenden Bemerkungen von Beetz, Ber. der königl. bayer. Akad. 1872, 4. Mai*; Pogg. Ann. **146**, p. 486, 1872*. — [2]) Beetz, l. c. — [3]) Dorn, Wied. Ann. **5**, p. 29, 1878*. — [4]) Elster, Wied. Ann. **6**, p. 553, 1879*.

Dass der verschiedene Druck auf die Elektroden nicht der Grund folgt schon aus §. 198. Auch wenn man eine mit Elektroden verene engere Röhre in der Mitte durchschneidet und die Hälften unter ischenlegung einer feuchten Holzwand oder einer Metallplatte (Silber, ısilber, Eisen, Zink, Kupfer, Zinn) wieder an einander presst, erhält a bei Steigerung des Drucks auf zwei Atmosphären in der einen Hälfte schen den Elektroden keinen Strom [1]).

Auch die ungleich starke Reibung der Flüssigkeit gegen die Elekden bedingt die elektromotorische Kraft nicht. Setzt man nach lund [2]) an die Ausflussröhre diametral einander gegenüber zwei seitie Röhren an, in welche die Elektroden eingefügt sind, deren eine unmittelbar an die Ausflussröhre reicht, deren andere 8 mm mit em Ende von ihr entfernt bleibt, so zeigt sich zwischen den mit dem vanometer verbundenen Elektroden beim Durchfliessen des Wassers n Strom [3]).

Die Ursache der Ströme dürfte demnach die schon §. 198 erwähnte ı, die Trennung der mit Elektricität geladenen Flüssigkeitsschichten den eventuell noch benetzt bleibenden Wänden der Röhre.

Zur Feststellung der Gesetzmässigkeiten dieser Elektricitätserregung n man einmal direct die an den Elektroden erzeugte Potentialerenz oder elektromotorische Kraft messen, sodann auch die Intent der Ströme zwischen ihnen in einem eingeschalteten Galvanometer timmen.

Zur Messung der Potentialdifferenz verbindet man die eine Elektrode Röhre mit dem einen Quadrantenpaar eines Quadrantelektrometers, andere, ebenso wie das andere Quadrantenpaar, mit der Erde und rt dann die Verbindungen mittelst eines Commutators um. Von den strömender Flüssigkeit in beiden Fällen erhaltenen Potentialwerthen trahirt man je die bei ruhender Flüssigkeit erhaltenen Werthe, welche etwaigen Ungleichheiten der Elektroden entsprechen, und nimmt das

[1]) Edlund, Wied. Ann. 1, p. 184. 1877. — [2]) Edlund, Wied. Ann. 1, p. 183. . . .) Bei früheren Versuchen (Pogg. Ann. 156, p. 251, 1875*) hatte Edlund an verschiedenen Stellen des Ausflussrohres eingeschmolzenen Elektroden r Einfügung zweier Daniell'scher Elemente mit dem Galvanometer verden und eine Zunahme der Stromintensität beim Durchfliessen des Wassers Sinne des galvanischen Stromes, eine Abnahme beim entgegengesetzten sen wahrgenommen. Auch beobachtete er entsprechend bei Hindurchleiten echselnd gerichteten Ströme durch die Röhre mittelst des Inversors eine nkung des eingeschalteten Galvanometers im Sinne der dem Wasserfluss egenlaufenden Ströme. Er schloss daraus, dass der Widerstand eines Flüssigstromes zu- oder abnähme, wenn er die entgegengesetzte oder gleiche tung hätte, wie der Strom der positiven Elektricität. Da indess auch ohne Einschaltung der Daniell'schen Elemente beim Fliessen des sers Ströme entstehen, sind dieselben auf das Auftreten einer elektromotoen Kraft zurückzuführen (vergl. hierüber Dorn, Pogg. Ann. 160, p. 56, ').

Mittel aus den resultirenden Werthen, wodurch die Ladung durch die Erdelektricität eliminirt ist [1]).

Bei engen Capillarröhren, deren Radius r so klein, deren Länge l so gross ist, dass die bei dem Druck p in der Zeiteinheit ausfliessende Flüssigkeitsmenge Q nach dem Gesetz von **Poiseuille** durch die Formel $Q = pr^4/k^2 l$ dargestellt wird, wo k^2 die Zähigkeitsconstante ist; ist die durch das Strömen der Flüssigkeit erzeugte elektromotorische Kraft E proportional dem Druck und unabhängig von der Länge und dem Querschnitte der Röhren, vorausgesetzt, dass ihre inneren Flächen ganz gleiche Beschaffenheit besitzen. 204

Versuche hierüber sind von **Haga**, **Clark** und **Dorn** angestellt. 205

Haga [1]) bediente sich eines Ausflussapparates, der dem von **Zöllner** ähnlich ist. Er war bei allen Versuchen, mit Ausnahme des Elektrometers, mit einem zur Erde abgeleiteten Netz von Drahtgaze bedeckt, um alle äusseren influenzirenden elektrischen Einflüsse zu beseitigen. Die Messungen wurden, wie §. 203 angegeben, ausgeführt. Die Röhren von gleicher Weite waren je aus demselben Glasrohre durch allmähliches Verkürzen hergestellt und an den Enden in weitere Röhren gekittet, welche in Ansatzröhren die Platinelektroden enthielten.

Einige Beobachtungen ergaben z. B. an Röhren vom Radius r, von der Länge l und bei den Drucken p die elektromotorischen Kräfte E wie folgt:

I. $r = 0{,}348$ mm		$l = 402$ mm			$l = 252$ mm	
	$p =$	156,5	84,0	120,0	77,6	146,9
	$100\,E/p =$	25,7	24,5	24,3	25,0	24,4
II. $r = 0{,}152$ mm		$l = 442$ mm			$l = 221$ mm	
	$p =$	157,7	370	150,8	98,8	
	$100\,E/p =$	38,2	39,7	40,3	40,0	

Clark [2]) liess Wasser aus der Wasserleitung bei constantbleibendem Drucke (1,69 Atm.) durch ein weiteres, die eine Elektrode enthaltendes Glasrohr in die daran gesetzten vertical gestellten Röhren einströmen und durch ein eben solches unten verengtes Rohr austropfen. Die Versuche wurden in der §. 203 erwähnten Weise angestellt. Bei elliptischen Röhren, deren Hauptdurchmesser $2r$ waren, ergab sich z. B. $(D = 1)$: 206

$2r = 0{,}2981$ und $0{,}1380$: $l = 308{,}1$ $E = 1{,}707$, $l = 154{,}3$ $E = 1{,}717$
$2r = 0{,}4363$ und $0{,}2414$: $l = 215{,}0$ $E = 1{,}676$, $l = 104{,}9$ $E = 1{,}409$

---

[1]) **Haga**, Wied. Ann. 2, p. 326, 1877*. — [2]) **Clark**, Wied. Ann. 2, p. 335, 1877*.

Aehnliche Resultate ergaben Röhren mit kreisförmigem Querschnitt,
}.:

$r = 0{,}2952$: $l = 226{,}5$ $E = 1{,}571$, $l = 107{,}2$ $E = 1{,}358$.

Auch Dorn[1]) liess aus den Röhren Wasser austropfen, welches ch Luftdruck (bis zu $2^1/_2$ Atmosphären) mittelst der Wasserleitung einem Kupferballon von 25 l Inhalt in dieselben gepresst wurde. Röhren waren sorgfältigst mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure, chblasen von heissem Wasser und Durchsaugen von trockner Luft einigt.

Wiederum war die elektromotorische Kraft E im Allgemeinen proportional dem Druck p; nur bei weiteren Röhren wuchs sie stetig etwas gsamer wie derselbe.

Die Unabhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Länge l auch dem Querschnitt q für Röhren, welche dem Poiseuille'schen etze folgen, ergab sich daraus, dass bei drei Röhren, für die 1) $l = 499{,}7$, $= 0{,}2301$; 2) $l = 500{,}6$, $q = 0{,}1653$; 3) $l = 300{,}2$, $q = 0{,}0538$, E nur zwischen $3{,}550 \pm 0{,}016$, und nach der Reinigung der Röh- zwischen $3{,}409 \pm 0{,}084$ ($D = 1$) lag.

Die Messung der betrachteten Elektricitätsbewegung durch Bemmung der Stromintensität in einem zwischen den Elektroden geschalteten Galvanometer ist insofern schwierig und unsicher, als die ktroden sich, wie erwähnt, durch die Ströme polarisiren.

Bei schwachen Strömen kann man indess nach Edlund[2]) die Posation den elektromotorischen Kräften proportional setzen. Sie ändert beim Strömen der Flüssigkeit nicht merklich.

Zunächst ist die Stromintensität J, resp. die elektromotorische Kraft Drucke proportional.

Bei gleichem Druck ist ferner die Stromintensität J von dem Abd der Elektroden unabhängig, falls der Widerstand der übrigen ile der Leitung gegen den des Wassers in der Röhre vernachlässigt den kann. In diesem Falle ist auch die elektromotorische Kraft der

---

1) Dorn, Wied. Ann. 9, p. 517 u. f., 1880*. — 2) Edlund, Wied. Ann. 1, 61, 1877*. Zur Bestimmung der Polarisation schaltet er die Glasröhre mit Elektroden in den Schliessungskreis eines Inversors, dem man den Strom r Kette zuführt, und misst die Stromintensität i_m und i_0 mit und ohne nung des Inversors, bestimmt ebenso bei Ersatz der Röhre durch einen Meldraht das Verhältniss α der Stromintensitäten mit und ohne Drehung des ersors (welches Verhältniss der Zeit der Schliessung des Stromes in beiden en in einem gegebenen Zeitabschnitt entspricht); dann ist die Polarisation $E(\alpha i_m - i_0)/\alpha i_m$, wo E die elektromotorische Kraft der polarisirenden e ist. Hierbei ist vorausgesetzt, dass der Widerstand des ruhenden und enden Inversors der gleiche ist, was bei der unvermeidlichen Unsicherheit er Contacte wohl nicht ganz zutrifft.

Stromintensität proportional, so dass obiges Gesetz mit dem §. 204 angeführten übereinstimmt.

So trieb Edlund[1]) aus einem grossen Kupfercylinder durch Luftdruck Wasser durch verticale Glasröhren von 6,14 bis 1,5 mm Durchmesser und 350 bis 210 mm Länge, aus denen es unten in ein Holzgefäss fiel. An die Röhren waren je drei seitliche Tubuli mit Golddrähten als Elektroden gekittet. In verschiedenen Röhren vom Durchmesser d, bei den Drucken p, bei den Ausflussgeschwindigkeiten v und verschiedenen Abständen a der Elektroden waren z. B. die Ausschläge des Galvanometers:

$d = 5$ mm $l = 350$ mm

$p = 1$ Atm.	$v = 8{,}3$ mm	$p = 2$ Atm.	$v = 11{,}5$ mm
$a = 140$ mm	$J = 9{,}33$ (10,9)		$J = 17{,}5$ (20,6)
$a = 280$ mm	$J = 9{,}5$ (11,1)		$J = 17{,}6$ (20,6)

$d = 6{,}4$ mm $l = 350$ mm

$p = 1$ Atm.	$v = 8{,}4$ mm	$p = 2$ Atm.	$v = 11{,}7$ mm
$a = 143$ mm	$J = 9{,}6$ (11,8)		$J = 16{,}7$ (20,4)
$a = 286$ mm	$J = 10{,}5$ (12,0)		$J = 18{,}4$ (21,1)

Die Werthe in Klammern sind die nach Abzug der Polarisation erhaltenen Stromintensitäten.

Aehnliche Resultate hat Dorn[2]) erhalten. Als er Wasser der Wasserleitung mit verschiedenem Druck p durch Röhren von I 18,358 und II 4,876 qmm Querschnitt und resp. I 165 und II 68 mm Länge zwischen den Elektroden fliessen liess, waren die Ablenkungen J des mit denselben verbundenen Galvanometers: 210

	I				II			
p	1159	992	808	714	1287	951	688	558
J	77,8	62,0	54,4	48,1	57,9	36,6	26,4	22
$10^3\, J/p$	67,1	67,5	67,3	67,4	45	38,5	38,4	39,4

Wurde der Widerstand der äusseren Schliessung geändert, so fand, wie zu erwarten, Edlund (l. c.) die Ausschläge am Galvanometer cet. par. der Summe der Widerstände umgekehrt proportional.

Insofern mit wachsendem Druck die Geschwindigkeit der Flüssigkeit zunimmt, wächst auch die Stromintensität mit letzterer. In Capillarröhren ist die Geschwindigkeit dem Drucke proportional, so dass für dieselben die Stromintensität der Geschwindigkeit der Flüssigkeit proportional ist. 211

[1]) Edlund, Wied. Ann. 1, p. 169, 1877*. — [2]) Dorn, Wied. Ann. 5, p. 34, 1878*.

212 Bei weiteren Röhren, die nicht mehr dem Poiseuille'schen Gesetz gehorchen, treten Abweichungen von den obigen Gesetzen ein.

So nimmt z. B. nach Clark bei weiteren Röhren die elektromotorische Kraft mit abnehmender Länge bei gleichbleibendem Druck ab. (Z. B. ergab sich, wenn $2r = 0,6918$, $l = 112,3$ war, $E = 1,458\ D$; wenn $l = 56,8$ war, $E = 1,122\ D$.)

213 Bei Messung mittelst des Galvanometers hat Dorn[1]) bei verschiedenen Drucken p die Ausflussmengen und dann den zu einer bestimmten Ausflussgeschwindigkeit (8 mm) zugehörigen Druck berechnet. Die Ausschläge A und i des Galvanometers wurden ohne und mit Einschaltung eines Daniell'schen Elementes bestimmt und so das Verhältniss der elektromotorischen Kräfte der Strömungsströme und des letzteren festgestellt. Bei Röhren von 0,682 bis 13,492 qmm Querschnitt ergab sich das empirische Gesetz, dass bei gleicher mittlerer Geschwindigkeit des fliessenden Wassers die Stromstärke dem Durchmesser der Röhren nahezu proportional, die elektromotorische Kraft dem Durchmesser nahezu umgekehrt proportional ist.

214 Andere Resultate hat Edlund[2]) erhalten. Aus den oben erwähnten und anderen Beobachtungen leitet er ab, dass die Stromintensitäten nicht direct von den Drucken, sondern von den Ausflussgeschwindigkeiten abhängen. Ist v diese Geschwindigkeit, q der Querschnitt des Rohres, l der Abstand der Elektroden, ϱ der specifische Widerstand der Flüssigkeit im Rohr, gegen deren Widerstand die übrigen Widerstände verschwinden, so soll für die weiteren Röhren die elektromotorische Kraft $E = const\ lv^2/q$, also die Intensität des Stromes im Galvanometer zwischen den Elektroden $I = const\ lv^2/q . q/l\varrho = Const\ v^2$ d. h., also cet. par. dem Quadrat der Geschwindigkeit proportional sein. Fliesst das Wasser durch zwei conaxial mit einander verbundene Röhren von den Querschnitten q und q_1, so verhalten sich darin die Geschwindigkeiten $v : v_1 = q : q_1$, also die Intensitäten

$$I : I_1 = v^2 : v_1^2 = q^2 : q^2.$$

Die Versuche Edlund's stimmen sowohl bei getrennten wie bei verbundenen ungleich weiten Röhren nach Berücksichtigung der Polarisation (s. indess oben) mit dieser Voraussetzung.

215 Der Unterschied in den Resultaten von Dorn und Edlund kann sehr wohl in der veränderlichen Beschaffenheit der Oberflächen der Röhren liegen, die von sehr grossem Einfluss ist und sich nur durch sorgfältig-

[1]) Dorn, Wied. Ann. 9, p. 550, 1880*. — [2]) Edlund, l. c. und Wied. Ann. 8, p. 127, 1879*.

stes Reinigen in stets gleicher Weise bei ganz gleichem Material der Röhren beseitigen lässt, auch wohl darin, dass bei weiten Röhren die Leitung durch sie selbst hindurch nicht ganz vernachlässigt werden darf [1]).

Beruht die Elektricitätserregung auf irgend einer Wechselwirkung der Wand und strömenden Flüssigkeit, und kann man annehmen, dass bei derselben mittleren Geschwindigkeit die Verhältnisse an den Wänden verschieden weiter Röhren dieselben sind, so muss cet. par. die durch die Röhren geführte Elektricitätsmenge dem Umfang, resp. dem Durchmesser derselben proportional sein, wie es Dorn gefunden, welches auch die specielle Ursache der Erregung sein mag.

Unterbricht man die Röhre in der Mitte durch eine von feinen 216
Löchern durchsetzte Ebonit- oder Metallplatte, so addirt sich die Erregung in letzterer zu der an den Röhrenwänden. Obgleich bei gleichbleibendem Druck die Strömungsgeschwindigkeit des Wassers im Rohre und der Widerstand hierdurch abnimmt, kann doch die Stromintensität steigen. So wuchs dieselbe bei derartigen Versuchen von Edlund (l. c.) durch Einschalten der Platten von 19,2 auf etwa 23,8 bis 24,1.

Sind die Capillarröhren von verschiedenem Stoff, oder auch nur ver- 217
schiedenen Röhren entnommen, so können die elektromotorischen Kräfte sehr verschieden ausfallen. Werden die Röhren innen mit einer ganz dünnen Schicht von Schellack, Fett, Wachs, Collodium, Schwefel bekleidet, so ändert sich ebenfalls die Potentialdifferenz. Sie steigt z. B. bei Schellack und Fett und sinkt bei Wachs ein wenig. Schon bei längerem Durchfliessen des Wassers durch eine sorgfältig mit Schwefelsäure und destillirtem Wasser gereinigte Röhre nimmt die elektromotorische Kraft ab, z. B. bei der zuerst erwähnten Röhre von Haga von 1,717 auf 1,308 [2]).

Röhren, welche durch Erhitzen in Schwefelsäure und Hindurchsaugen von heissem Wasser und trockner Luft gereinigt sind, können elektromotorische Kräfte zeigen, die allmählich bis auf das Dreifache steigen [3]). Die Ausflussmengen nehmen dabei kaum ab; so dass also kaum eine Gleitung des Wassers bei nicht völliger Benetzung des Rohres am Anfang zu constatiren ist, die etwa nachher verschwindet.

Weitere Angaben haben kein Interesse, da die Kräfte je nach der besonderen Behandlung der Röhren in hohem Grade variiren.

Sehr geringe Aenderungen der Flüssigkeiten geben ebenfalls grosse Veränderungen der elektromotorischen Kraft, die nicht immer mit der Veränderung der Leitungsfähigkeit zusammenhängen.

---

[1]) Eine weitere Kritik der Resultate von Edlund s. Dorn, Wied. Ann. 9, p. 46, 10, p. 46, 1879*; siehe auch eine Kritik der Resultate der anderen Forscher von Edlund, ibid. 3, p. 486, 1877* und l. c. — [2]) Dorn, Wied. Ann. 9, p. 545*; Haga und Clark.

So ist nach Edlund[1]) l. c. beim Durchfliessen von destillirtem Wasser : elektromotorische Kraft (Stromintensität) grösser, als bei dem besser tenden Wasserleitungswasser und dem schlechter leitenden Alkohol.

Auch wenn ein Flüssigkeitsstrahl aus einer Glasröhre, welche eine atinelektrode (1) enthält, über eine schräge Platte, z. B. von Spiegel-ıs, zu einer anderen Elektrode (2) fliesst, welche aus einem Platinblech bildet ist, erhält man nach den Versuchen von Elster[2]) grosse Po-ıtialdifferenzen. Dieselben können nicht von der elektromotorischen 'aft im Ausströmungsrohre bedingt sein, da bei Anbringung einer itten Elektrode (3) dicht unter demselben die Kraft zwischen den ektroden 1 und 2 gleich denen zwischen 1 und 3 + 3 und 2 ist. — ıhnlich verhält sich eine Schellackplatte.

Wird eine Elektrode an verschiedenen Stellen in den Strahl ge-ıkt, während eine andere etwa in der Mitte der Glasplatte dauernd ·e Stelle bewahrt, so folgt, dass nur der unmittelbar unter der Ein-ömungsstelle befindliche Theil der Platte erregend wirkt. Auch ist r Hauptwiderstand an dieser Stelle. Somit ist auch bei genügender össe der Platten die elektromotorische Kraft unabhängig von ihrer Ober-che. — Wird die bewegliche Elektrode in der Mitte und am Rande s Strahles eingesenkt, so ergiebt sich kaum ein Unterschied. Auch ten zwischen zweien in einer Niveaulinie des Strahles liegenden Stellen ine Potentialdifferenzen auf.

Je kleiner der Winkel φ zwischen dem Strahl und der von ihm troffenen Platte ist, desto grösser ist die elektromotorische Kraft E B. $\varphi = 10$ und 20^0, $E = 36{,}46$ und $13{,}61^0$).

Die elektromotorische Kraft nimmt mit dem Quadrat der Geschwindig-it v des strömenden Wassers, welche durch Stellung des Hahns der Lei-ıg regulirt werden kann, zu, wenn die sonstigen Bedingungen die gleichen ·iben, also die Platte durch längeres Ueberströmen bereits völlig auf ıen constanten Zustand gebracht ist und der Strahl stets aus derselben ffnung ausfliesst. So war z. B. die elektromotorische Kraft E ($D = 1$):

v	3047 mm/Sec.	4247	5079	5730
E beob.	18,07	32,77	45,69	59,62
E ber.	16,98	32,22	46,09	58,64

Bei verschiedenen Substanzen ergaben sich verschiedene elektromo-'ische Kräfte. So war z. B. für:

	Marmor	Schiefer	Seide	Asbest	Glimmer	Kautschuk
($D = 100$)	0	10	14	40	43	46

	Kalkspath	Wachs	Glas	Porcellan	Schwefel	Schellack
($D = 100$)	46	65	72	72	72	105

[1]) Edlund, Wied. Ann. 1, p. 161, 1877*. — [2]) Elster, Wied. Ann. 6, 553, 1879*.

Das Verhalten des Schellacks und Schwefels ist analog dem bei den Diaphragmenströmen, wo für dieselben $E = 140,9$ und 71,5 ist. Mit der Zeit können diese Werthe Aenderungen erfahren. — Fliesst der Strahl in der Richtung des Hauptschnittes einer Kalkspathplatte oder senkrecht zu demselben, so ist der Unterschied der elektromotorischen Kräfte nur sehr gering.

Da es bei der Elektricitätserregung bei dem Vorbeiströmen der 219
Flüssigkeiten an den Glaswänden u. s. f. allein auf die relative Bewegung ankommt, so müssen auch derartige Erregungen bei der Bewegung fester Körper in ruhendem Wasser eintreten.

Man füllt z. B. nach Dorn[1]) eine Röhre von 480 mm Länge und 10,9 mm Durchmesser, an welche in 353 mm Abstand zwei seitliche Ansätze mit Platinelektroden angeschmolzen sind, zu $^1/_4$ mit durchsichtigen Perlen, zu $^3/_4$ mit destillirtem Wasser, verbindet die Elektroden mit dem Galvanometer und kehrt das Rohr um, wobei die Perlen vom einen Ende zum anderen derselben fallen. Dann zeigt das mit den Elektroden verbundene Galvanometer Ströme an, welche der Bewegungsrichtung der Perlen entgegengesetzt sind und mit der Zeit abnehmen. Mit Seesand sind sie etwa fünf Mal so stark.

Hierbei trennen sich die durch den Contact mit dem Wasser negativ geladenen Perlen mit der unmittelbar anliegenden positiven Wasserschicht von dem übrigen, dicht an jenem ebenfalls noch positiven Wasser; ihre nunmehr überwiegende negative Elektricität bindet die positive des vorliegenden Wassers und macht dessen negative Elektricität frei u. s. f. Die freien Elektricitäten gleichen sich durch das Wasser und das Galvanometer aus.

---

[1]) Dorn, Wied. Ann. 10, p. 70, 1880*.

Viertes Capitel.

ᴡegung einander berührender Flüssigkeiten und fester Körper durch den elektrischen Strom.

Wie beim Strömen von Flüssigkeiten in engen, schlecht leitenden ren elektrische Potentialdifferenzen und galvanische Ströme erzeugt len können, so können umgekehrt beim Durchleiten elektrischer me durch enge schlecht leitende Röhren, welche mit Flüssigkeiten llt sind, die letzteren bewegt werden.

Wird eine von einem galvanischen Strom durchströmte Flüssigkeit rgend einer Stelle durch eine poröse Wand unterbrochen, so bewegt ich durch dieselbe in den meisten Fällen in der Richtung des posi- ı Stromes. Man bezeichnet diese Erscheinung wenig passend mit Namen „elektrische Endosmose", jetzt auch nach E. du Bois-mond[1]) als „kataphorische Wirkung des Stromes". Sie wurde zu- im Jahre 1807 von Reuss[2]) in Moskau entdeckt und mit dem ıen *motus stoechiagogus* belegt, und nachher ohne wesentliche Ab- rungen von Porret[3]) wiederholt beobachtet.

Giesst man in ein Uförmiges Rohr, dessen Biegung mit Thon, Watte, m Sand erfüllt ist, Wasser und senkt in beide Schenkel Elektroden Platinblech, die mit den Polen einer starken Säule verbunden sind, ersetzt sich alsbald das Wasser. Zugleich steigt es in dem Schen- welcher die negative Elektrode enthält, und sinkt in dem Schen- mit der positiven Elektrode. — Statt des U-Rohres kann man ein wei Hälften zerschnittenes Glas anwenden, welches nach Zwischen- ng einer Blase wieder zusammengekittet ist. — Mit besser leitenden ssigkeiten als Wasser, wie z. B. verdünnter Schwefelsäure, zeigt sich

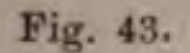
---

[1]) E. du Bois-Reymond, Berl. Monatsber. 1860, 20. Dec., p. 885*. — euss, Mém. de la soc. imp. des naturalistes à Moscou, 2, p. 327, 1809*. — orret, Thomson's Journ. 1816, Juli*; Gilb. Ann. 66, p. 272*.

das Phänomen sehr viel schwächer, so dass man es früher nicht beobachten konnte.

Enthält die poröse Wand lockere Theile, z. B. Thontheilchen, so werden sie mit dem Wasser gleichfalls in der Richtung des positiven Stromes fortgeführt.

Diese Mitführung des Thones ist zuerst von Becquerel[1]) beobachtet worden. Er senkte in ein Gefäss voll Wasser, Fig. 43, zwei unten durch Korke verschlossene Glasröhren. Die Korke waren mit kleinen Oeffnungen durchbohrt. In beide Röhren wurde fein vertheilter und befeuchteter Thon hineingethan und sodann wurden die Röhren mit Wasser gefüllt. Wurde vermittelst Platinelektroden der Strom durch die Röhren und das Gefäss geleitet, so sank der Thon von der die positive Elektrode enthaltenden Röhre in das Gefäss nieder. Wurde das Wasser besser leitend gemacht, z. B. durch Zusatz von Säure, so trat diese Erscheinung nicht ein.


Fig. 43.



Quecksilber zeigt die Fortführung nicht.

Ohne poröses Diaphragma ist es schwieriger, die besprochene Fortführung der Flüssigkeiten hervorzubringen[2]); auch Stäubchen von Kohle, Schwefel, Magnesia u. s. f., welche man in einer der Elektrolyse unterworfenen Flüssigkeit suspendirt, bleiben meist ruhig an ihrem Orte und weisen keine Bewegung der Flüssigkeit nach[3]) (s. w. u.).

Um die Gesetze dieser Erscheinung genauer zu studiren, habe ich[4]) 221
folgenden Apparat, Fig. 44 (a. f. S.), angewendet.

Auf einen unten geschlossenen, porösen Thoncylinder *a* war oberhalb eine kleine tubulirte Glocke *c* gekittet, in deren Oeffnung ein verticales Rohr *d* mit seitlichem Ausflussrohr *e* eingesetzt war. Im Thoncylinder stand ein Cylinder *c* von Kupfer- oder Platinblech. Von diesem ging ein Draht *f* zum negativen Pol einer galvanischen Säule. Der Draht war in ein in den oberen Theil der Glocke luftdicht eingefügtes Glasrohr eingekittet. Ausserhalb war der Thoncylinder von einem zweiten, mit dem positiven Pol verbundenen Blechcylinder *i* umgeben. Der ganze Apparat stand in einem weiteren Glascylinder *h*, welcher zugleich mit dem Thoncylinder des Apparates mit Wasser oder mit einer anderen

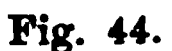
---

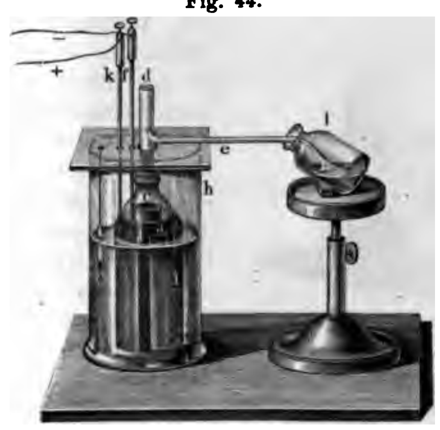
[1]) Becquerel, Traité d'Électr. 3, p. 102, 1835*. — [2]) Logeman und van Breda, Archives 33, p. 1*; Pogg. Ann. 100, p. 149, 1856*. — [3]) Faraday, Exp. Res. 5, §. 547, 1833*. — [4]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 87, p. 321, 1852*.

[redacted]üssigkeit gefüllt war. Die Intensität des Stromes wurde an einem Gal-[redacted]nometer gemessen.

[redacted]So wie die Säule geschlossen wurde, stieg die Flüssigkeit im Thon-[redacted]linder und floss aus seinem Ausflussrohre in ein untergestelltes, ge-[redacted]genes Gefäss l.

[redacted]Bei verschiedenen Versuchen wurde die leitende Oberfläche q des [redacted]oncylinders durch Bestreichen mit Harz verkleinert.


Fig. 44.



[redacted]Bezeichnet i die Intensität des Stromes, m die in der Zeit einer [redacted]ertelstunde ausgeflossene Flüssigkeitsmenge in Grammen, so ergab sich [redacted]ter Anderem bei einigen Versuchen:

I. Wasser.

[redacted]Bei ganzer Oberfläche:

i	141	108	83	60	48	36	29	
m	17,77	13,26	10,59	7,46	5,89	4,47	3,38 g	
[redacted]0 m/i	1,23	1,23	1,27	1,24	1,23	1,24	1,17	Mittel 1,23

[redacted]i einer Oberfläche von

	3/4	3/8	3/16	1/16
$10\,m/i$	1,22	1,24	1,10	1,10

II. Kupfervitriollösung.

[redacted]Bei ganzer Oberfläche:

i	106	101	93	65	53,5	
m	2,48	2,32	2,11	1,49	1,25 g	
$10^2\,m/i$	2,34	2,30	2,26	2,29	2,33	Mittel 2,30

[redacted]i einer Oberfläche von

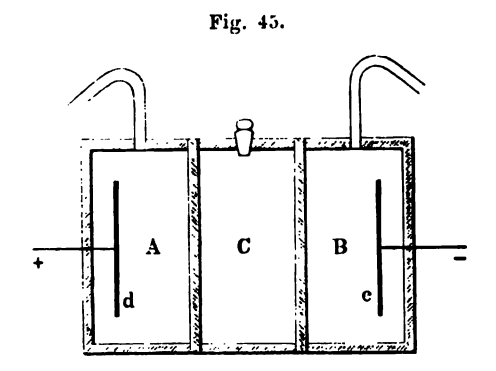
	2/3	1/3	1/6	1/12
$10^2\,m/i$	2,31	2,35	2,28	2,31

Wurde die Dicke des Thoncylinders durch Abschaben verringert, so änderten sich die Werthe nicht. Es folgt also aus diesen Versuchen:

Die Menge der in gleichen Zeiten durch die Thonwand übergeführten Flüssigkeit ist der Intensität des Stromes direct proportional und unter sonst gleichen Bedingungen von der Oberfläche und Dicke der Thonwand unabhängig.

222 Man kann die letzten beiden Punkte dieses Gesetzes sehr gut nachweisen, indem man einen Zersetzungsapparat, ähnlich dem von Daniell und Miller benutzten, Fig. 45, aus mehreren, beiderseits offenen Glascylindern A, B, C zusammensetzt, welche durch verschieden dicke und mehr oder weniger weit auf ihrer Oberfläche lackirte Platten von porösem Thon getrennt sind. Füllt man alle Abtheilungen dieses Apparates mit Wasser oder Kupfervitriollösung und leitet einen Strom hindurch, so bleibt das Niveau der zwischen zwei beliebigen Thonplatten befindlichen Flüssigkeitsschicht ungeändert, so dass durch die eine nach der positiven Elektrode hinliegende Thonplatte ebenso viel Flüssigkeit in den Zwischenraum zwischen beiden Platten eingetreten, wie durch die der negativen Elektrode zuliegende Thonplatte ausgetreten ist [1]).

Fig. 45.



223 Im Vergleich mit der durch den Strom gleichzeitig zersetzten Wassermenge ist die durch denselben Strom durch eine Wand von porösem Thon fortgeführte Menge Wasser sehr bedeutend. Letztere beträgt wohl das 500- bis 600fache der ersteren. — Die geringe Gasentwickelung, welche bei den oben angeführten, mit Wasser angestellten Versuchen im Thoncylinder eintritt, hat daher auf die Resultate keinen wesentlichen Einfluss.

224 Bei Flüssigkeiten von verschiedener Leitungsfähigkeit ergiebt sich kein so einfaches Gesetz, indess ist nach meinen Versuchen bei verschieden concentrirten Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd die Menge der übergeführten Flüssigkeit wenigstens [illegible] ehalte umgekehrt proportional [illegible]

Einige Versuche von Freund[1]) über die Ausflussmenge m von Zinkriollösungen, von dem Salzgehalt c in 100 g der Lösung, während einer :unde ergeben, wenn k die Leitungsfähigkeit ($Hg = 10^8$), f die Fluiät bei 18°, i die Stromintensität in elektromagnetischem Maasse, die mperatur t 16,74 bis 18,14° ist:

c	m/i	k	f_{18}	mk/i
9,22	0,2747	281,7	0,8365	73,1
14,42	0,1686	386,2	0,6294	66,6
17,76	0,1442	431,2	0,5080	62,2
25,72	0,1221	468,2	0,2858	57,2

Die Werthe entsprechen der Formel:

$$\frac{mk}{i} = 48{,}05\,(1 + 0{,}6186 f).$$

Fast alle Flüssigkeiten werden durch die porösen Diaphragmen in Richtung des positiven Stromes fortgeführt. Nur bei Lösungen ı neutralem und saurem chromsaurem Kali hat H. Munck[2]) eine :tführung in entgegengesetzter Richtung beobachtet. Gore[3]) fand se Bewegung in der Richtung des negativen Stromes weder bei der tgenannten Lösung, noch bei Chromsäurelösung, wohl aber bei einer ättigten alkoholischen Lösung von Brombarium. Bei einer Cyaniumlösung war die Bewegung unmerklich.

Sind verschiedene concentrirte Lösungen durch ein poröses Diaagma von einander getrennt, so addirt sich die gewöhnliche Endosse zur elektrischen.

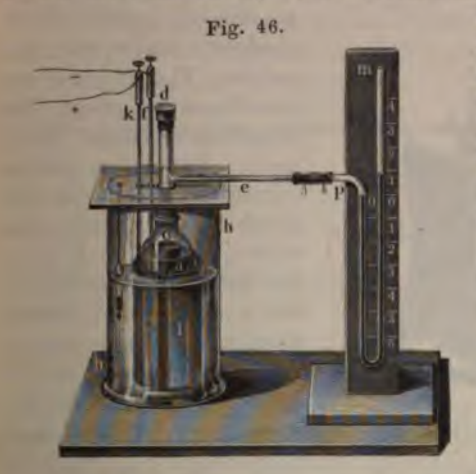
Von grossem Einfluss auf die Stärke der elektrischen Fortführung ist Natur des porösen Diaphragmas. So bestimmte Engelmann[4]) die ıntitäten der durch verschiedene Membranen durch Ströme von gleicher :nsität hindurchgeführten Flüssigkeit (0,02 bis 0,5 procentiger Lösung Kochsalz) durch das Vorrücken derselben in einer 0,8 mm weiten mit einen Abtheilung des Apparates verbundenen horizontalen Glasröhre. :h fügte er zwischen zwei die Elektroden enthaltenden, seitlich tubuen, viereckigen Glasgefässe einen Trog von Hartgummi, in den oben mit einer Steigröhre versehene Oeffnung gebohrt war. Der Trog an den den Tubulis der Glasgefässe entsprechenden Stellen mit veriedenen Membranen verschlossen. Aus der Hebung oder Senkung des eaus der Flüssigkeit in der Steigröhre konnte die verschiedene nelligkeit des Wanderns der Flüssigkeit durch beide Membranen beim

[1]) Freund, Wied. Ann. 7, p. 59, 1879*. — [2]) H. Munck, du :hert's Archiv, 1873, Heft 3 u. 4*; auch ibid. 1866, p. 369*. — :eed. Roy. Soc. 31, p. 253, 1880*; Beibl. 5, p. 455*. — [4]) Th. W n n, Arch. Néerland. 9, p. 332, 1874*.

Hindurchleiten des Stromes beobachtet werden. Die Schliessung desselben geschah nur so kurze Zeit, dass elektrolytische Abscheidungen der Ionen der Lösung keinen Einfluss haben konnten. Schon bei verschiedenen Thonplatten wechseln die unter sonst gleichen Verhältnissen hindurchgeführten Mengen im Verhältniss von etwa 738 : 107. Schnitte von Kartoffeln, Mohrrüben, Holzplatten, Froschhaut, Schweinsblase, Katzenlunge zeigten eine viel geringere Durchlässigkeit, welche gegen obige Zahlen im Verhältniss von 41 bis 8 sank. Indess ändern sich die organischen Membranen mit der Zeit. Im Allgemeinen wandert durch diejenigen Membranen, welche leichter imbibirt werden, weniger Flüssigkeit.

Bei den beschriebenen Versuchen spielt die Reibung der Flüssig- 227
keiten bei ihrer Bewegung durch die Poren der Thonwand eine Rolle. Man kann indess ein von jener Bedingung unabhängiges Maass der fortbewegenden Kraft des Stromes aufstellen, indem man durch hydrostatischen Druck ihrer Wirkung das Gleichgewicht hält.

Fig. 46.



Das auf den Thoncylinder des Apparates aufgesetzte Rohr wurde bei den Versuchen des Verfassers oben bei *d* geschlossen, und das an demselben befestigte Ausflussrohr *e* mit einem Quecksilbermanometer *pm*, Fig. 46, verbunden. In dem Apparate befand sich eine Lösung von Kupfervitriol. Bei Anwendung verschiedener Ströme und verschieden grosser Flächen des Thoncylinders stieg das Quecksilber im Manometer verschieden hoch.

Aus der Messung der so erhaltenen Druckhöhen folgt, dass die Druckhöhen, bis zu welchen die Flüssigkeiten durch den galvanischen Strom ansteigen, der Intensität des Stromes direct, der freien Oberfläche des Thoncylinders umgekehrt proportional sind.

Einen Beweis für dieses Gesetz liefert unter Anderem die folgende Tabelle, in der *i* die Intensität des Stromes, *h* die entsprechende Höhe des Quecksilberdruckes in Millimetern bei Anwendung einer Kupfervitriollösung von etwa 19 Proc. Salzgehalt angiebt.

Bei ganzer Oberfläche des Thoncylinders.

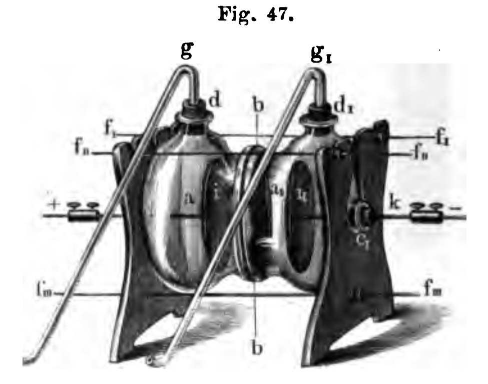
	128	109	97	73	65,3	58,3	45	26,5	13	
	176,5	147,5	132,5	100,5	89,0	80,5	61,0	37,5	19,5 mm	
/*i*	1,38	1,35	1,37	1,38	1,36	1,38	1,36	1,41	1,36	Mittel 1,37

Ist *o* die Grösse der Oberfläche, so ist als Mittel mehrerer Versuche:

o	1	0,70	0,40	0,20
h/i	1,37	1,80	3,42	6,00
oh/i	1,37	1,26	1,37	1,20

Um auch den Einfluss der Dicke der Thonwand zu bestimmen, wurde schen die auf einander geschliffenen und zwischen zwei Brettern zusammengepressten Glasglocken *a* und a_1 des Apparates, Fig. 47, eine poröse Thonwand gelegt. Die Glasglocken hatten bei *c* und c_1 Tubuli, in welche mittelst Kautschukstöpseln Kupferdrähte eingesetzt waren, welche im Inneren des Apparates Kupferplatten *i* und i_1 und aussen Klemmschrauben trugen. Auf den Tubulus d_1 wurde eine |— förmige oben gelossene Röhre aufgesetzt, welche mit dem Manometer verbunden war; Tubulus *d* blieb offen[1]).

Fig. 47.



Der Apparat wurde mit Kupfervitriollösung gefüllt, und die Thonid allmählich durch Abschaben dünner gemacht. Beim Durchleiten Stromes ergab sich unter Anderem, wenn *d* die Dicke der Thonid ist:

d	4,3	3,8	2,8 mm	II	*d*	8	4	1,7—2 mm
h/i	1,73	1,60	1,21		*h/i*	3,30	1,62	0,73
h/id	4,02	4,21	4,32		*h/id*	0,41	0,40	0,43—0,36

Die Druckhöhe ist also der Dicke der Thonwände direct oportional.

Bei Anwendung verschieden concentrirter Kupfervitriollösungen von annntem specifischem Widerstand *r* ergab sich:

[1]) In der gezeichneten Form dient der Apparat als Voltameter zur Mesg des durch den Strom aus verdünnter Schwefelsäure abgeschiedenen Wasserfs und Sauerstoffs.

Gehalt in Proc.	16,25	9,22	6,6	3,4	1,8
r	18,0	27,0	32,5	55,5	100,0
h/i	1,35	1,98	2,44	3,79	6,80
h/ir	7,50	7,33	7,50	6,83	6,80

Die Druckhöhen, bis zu welchen die Lösungen von Kupfervitriol unter sonst gleichen Bedingungen ansteigen, sind also innerhalb gewisser Grenzen nahezu ihren specifischen Widerständen direct proportional[1]).

Mit einem ähnlichen Apparat fand Freund[2]), wenn p_i, p_a, p_u den Gehalt an wasserfreiem Salz in Grammen in 100 g, k_i, k_a, k_u die entsprechenden Leitungsfähigkeiten gegen die des Quecksilbers gleich Eins der Lösungen im Inneren und Aeusseren des Thoncylinders nach dem Versuch, resp. der ursprünglichen Lösung, t die Temperatur bezeichnet, wobei die Stromintensität i an einer Tangentenbussole im elektromagnetischen Maasse gemessen wurde: 230

$CuSO_4$

t	p_i	p_a	$10^8 k_i$	$10^8 k_a$	i	h	$\frac{h k_i}{i}$	$\frac{h k_a}{i}$
20,7	2,57	2,93	112,3	123,6	2,938	77,1	2948	3245
21,8	5,23	5,61	199,2	211,1	4,533	74,7	3281	3478
22,4	8,54	9,33	309,4	333,3	6,531	68,0	3221	3470
20,9	2,79	3,10	119,3	128,8	2,844	75,5	3165	3419
20,0	5,63	6,30	204,8	225,1	3,924	64,8	3382	3716
17,7	8,17	8,75	269,7	287	4,736	55,3	3149	3351
14,1	2,76	2,96	103,0	108,3	2,366	64,2	2797	2941
15,7	2,57	2,94	101,3	111,5	2,742	73,4	2713	2985

[1]) Matteucci, Compt. rend. 51, p. 914, 1860*, ähnlich auch Neyreneuf (Ann. de Chim. et de Phys. [5] 2, p. 436, 1874*) betrachten die elektrische Endosmose nur als eine gewöhnliche Endosmose, welche secundär durch die chemischen Veränderungen der Flüssigkeit zu beiden Seiten des Diaphragmas hervorgerufen wird, welche beim Hindurchleiten des Stromes durch Abscheidung von Alkalien und Säuren oder Gasen auftreten. Diese Annahme ist indess unhaltbar, da die elektrische Endosmose auch eintritt, wenn die Flüssigkeit am Diaphragma bei der Elektrolyse nicht verändert wird, die Elektroden also von ihr weit entfernt sind. Auch würde dann bei plötzlicher Umkehrung der Richtung des galvanischen Stromes nicht plötzlich die Wanderung der Flüssigkeit sich gleichfalls umkehren. Wenn ferner Matteucci [illegible] Abständen der Elektroden von der porösen Wand eine [illegible] keiten bemerkt hat, so liegt dies nur in [illegible] des Widerstandes und Schwächung d[illegible]

[2]) Freund, Wied. Ann. 7, p. 51.

Der Quotient $q = hk/i$ ist also bei constanter Temperatur constant; bei abnehmender Temperatur nimmt er nach den letzten drei Versuchen zu nach der Formel $q_t = 2265\,(1 + 0{,}0232\,t)$.

$ZnSO_4$								
t	p_i	p_a	$10^8 k_i$	$10^8 k_a$	i	h	$\frac{hk_i}{i}$	$\frac{hk_a}{i}$
15,0	9,50	10,61	276,5	298,4	4,650	48,64	2892	3121
15,6	14,54	15,43	367,3	377,4	6,033	52,30	3184	3272
15,0	19,56	20,31	419,9	426,2	6,417	57,64	3772	3828
15,1	19,64	20,21	420,6	426,0	6,291	58,10	3884	3934
15,8	10,74	10,47	306,5	301,3	5,154	52,22	3327	3053
15,5	5,43	5,81	181,3	190,5	3,563	53,38	2717	2854
15,8	5,38	6,12	181,8	200,7	3,772	54,55	2624	2902
15,8	1,72	1,99	66,5	76,3	1,897	52,94	1856	2129
16,0	13,61	14,78	356,9	374,7	5,710	46,83	2927	3073
16,1	24,45	25,70	447,6	439,6	6,496	59,43	4095	4022
15,9	19,16	20,74	426,1	438,1	6,482	53,96	3547	3647

Bei der Zinkvitriollösung nimmt danach der Quotient q mit wachsender Concentration p zu und zwar nach der Formel:

$$q = 2763{,}65\,(1 + 0{,}0015062\,p + 0{,}00091098\,p^2).$$

Ein Maximum von q zeigt sich aber nicht für die Concentrationen, wo die Leitungsfähigkeit ein Maximum ist. Bei sehr geringer Concentration nähern sich die Quotienten q für Kupfer- und Zinkvitriol einander.

Für verschiedene Temperaturen ist etwa zwischen 15,5 und 23,16°:

$$q_t = 2779{,}9\,(1 + 0{,}01998\,t).$$

$Cu(NO_3)_2$ (Temp. 20,6 — 22)								
p_u	p_i	p_a	k_u	k_i	k_a	$\frac{hk_u}{i}$	$\frac{hk_i}{i}$	$\frac{hk_a}{i}$
0,806	—	—	68,0	—	—	1756	—	—
1,878	—	—	148,6	—	—	1307	—	—
4,060	3,372	4,367	291,9	247,0	311,9	789,6	668,2	843,8
1,878	1,252	2,124	150,4	102,8	166,6	1112,8	761,9	1234,9
0,806	0,597	0,879	70	53,8	75,7	1415,4	1088,5	1530,7



Die Quotienten q nehmen also mit wachsender Concentration schnell ab nach der Formel:

$$q = 1680{,}54\,(1 - 0{,}115622\,p).$$

$Zn(NO_3)_2$ (Temp. 15,8 — 17,3°)

p_i	p_a	k_i	k_a	$\frac{h k_i}{i}$	$\frac{h k_a}{i}$
0,93	0,98	73,6	76,5	1561	1622
2,02	2,60	154,8	193,5	974	1217
3,62	4,43	256,6	303,7	700	828
2,23	2,42	171,8	178,8	1158	1207
0,84	1,01	70,3	80,3	1204	1384
5,10	5,54	309,7	357,3	617	771

Auch hier zeigt sich eine Abnahme von q mit wachsender Concentration nach der Formel:

$$q = 1700{,}2\,(1 - 0{,}115345\,p).$$

Eine Wiederholung dieser Versuche mit einem Apparat, bei welchem sich die Concentration der Lösungen an der Thonwand nicht ändern kann, wäre wünschenswerth.

Die Gesetze über die Druckhöhen stimmen vollständig mit denen 231
über die durch die elektrische Endosmose fortgeführten Flüssigkeitsmengen. Da man eine poröse Wand als ein System von Capillarröhren betrachten kann, so muss, um gleiche Flüssigkeitsmengen durch sie hindurch zu führen, der jedesmalige, hierzu angewandte hydrostatische Druck nach den Versuchen von Poiseuille und Hagen ihrer Oberfläche (der Anzahl der Capillarröhren) umgekehrt, ihrer Dicke (der Länge der Capillarröhren) direct proportional sein. Soll also der hydrostatische Druck der durch die elektrische Endosmose bewirkten Fortführung der Flüssigkeiten, welche von der Oberfläche und Dicke der Thonwand unabhängig ist, das Gleichgewicht halten, so muss er jenen Bedingungen entsprechen.

Endlich ist der zur Fortführung gleicher Flüssigkeitsmengen durch eine poröse Wand erforderliche hydrostatische Druck ihrer Zähigkeitsconstante proportional. Soll also der Druck der Kraft der elektrischen Ueberführung das Gleichgewicht halten, welche dem specifischen Widerstand der Lösungen nahezu entspricht, so müsste der letztere der Zähigkeit der Lösungen ebenfalls annähernd proportional sein. Da dieser Widerstand innerhalb enger Grenzen dem Salzgehalt der Lösungen

gekehrt proportional ist, ebenso wie die Zähigkeit der Lösungen, so ımt dieser Satz mit dem §. 224 ausgesprochenen Resultat, dass die ıge der elektrisch übergeführten Flüssigkeitsmengen bei Kupfer-iollösungen innerhalb enger Grenzen dem Salzgehalt umgekehrt pro-tional ist [1]).

Eine eigenthümliche Wirkung der elektrischen Endosmose ist von hne [2]) und E. du Bois-Reymond [3]) beobachtet worden:

Bringt man zwischen die Platinelektroden einer starken Grove'schen ıle einen Muskel, so contrahirt er sich zuerst, sodann zeigt er wellen-ge, schnell gegen die negative Elektrode fortschreitende Verdickun- und endlich an letzterer eine andauernde Anschwellung, welche beim fnen des Stromes von derselben zurückweicht und bei Umkehrung des ɔmes sich zur entgegengesetzten Elektrode bewegt. Diese Erschei-ıg ist durch die Fortführung der Flüssigkeit im Muskel in der Rich-g des positiven Stromes bedingt. Zugleich treten dann noch Verän-ungen der Muskelsubstanz an den Elektroden durch die elektrolyti-en Processe ein.

In ähnlicher Weise hat E. du Bois-Reymond an einem zwischen Elektroden gebrachten Eiweisscylinder eine Anschwellung an der 'ativen und eine Zusammenschnürung an der positiven Elektrode beob-tet, so dass der Cylinder in gewissen Fällen die Gestalt eines abge-ɪnpften, an der kleineren Grundfläche wie eine Rakete gewürgten ɡels annimmt. Auch wenn der Cylinder zwischen Papierbäuschen als ktroden liegt, die mit Flüssigkeiten getränkt sind, welche den Strom ser leiten als die Flüssigkeit im Eiweiss, zeigt sich die analoge Er-einung.

In mit Wasser befeuchteten, zwischen die Elektroden gebrachten ɔnmassen findet ebenfalls diese Wanderung zur negativen Elektrode t. Der Thon wird dadurch an der positiven Elektrode trockner und Widerstand steigt. (Vergl. hierüber das Capitel „Secundärer Wider-ɪd".)

---

[1]) Auf der elektrischen Endosmose kann vielleicht folgende Erscheinung uhen. Fox (Pogg. Ann. 47, p. 604, 1839*) theite eine Schüssel durch eine verdünnter Schwefelsäure geknetete Thonmasse in zwei Abtheilungen. In eine Abtheilung wurde verdünnte Schwefelsäure, in die andere Kupfervi-llösung gegossen und in die erstere an den Thon anliegend eine Zinkplatte, lie andere ebenso ein Stück Kupferkies gestellt. Wurde die Zinkplatte mit ı Kupferkies durch einen Draht verbunden, so zeigte der Thon nach vier chen ein schieferiges Gefüge, mit einem auf der Stromesrichtung senkrech-Blätterdurchgang. Bei Anwendung von Eisen- und Kupfervitriol waren die lten im Thon von Eisen- und Kupferoxyd erfüllt. Diese Erscheinung kann secundär durch das Trocknen des Thones bei der Fortführung der Flüssig-, oder auch durch die Ablagerung der Oxyde bedingt sein. — [2]) Kühne, chert und E. du Bois-Reymond, Archiv 1860, p. 542*. — [3]) E. du Bois-ymond, Monatsber. der Berl. Akad. 1860, 20. Dec. p. 885*.

Wie schon oben erwähnt, kann man die poröse Wand als ein System 233
sehr enger Capillarröhren ansehen. Dann muss die Erscheinung der Bewegungen der Flüssigkeiten durch den Strom bei hinlänglichen Potentialdifferenzen auch in weiteren Röhren hervorgerufen werden können. So hatte schon Armstrong[1]) eine Bildung eines continuirlichen Wasserstromes ohne poröse Wand unter Einfluss des Stromes einer Dampfelektrisirmaschine wahrgenommen.

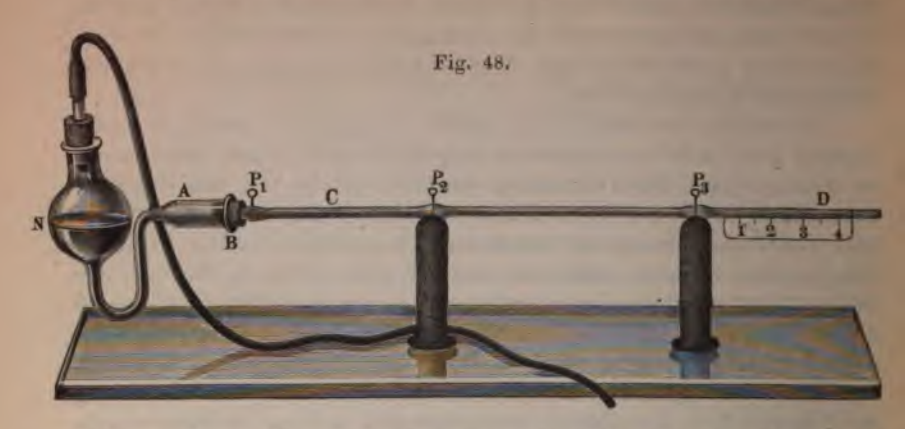
Er verband zwei mit Wasser gefüllte Spitzgläser, welche in einem Abstand von 0,4 Zoll von einander aufgestellt waren, durch einen feuchten Seidenfaden. Bei Verbindung des einen Glases mit dem negativelektrischen Kessel, des anderen mit der Erde, strömte zuerst das Wasser über den Faden hinweg in Gestalt einer Wassersäule in der Richtung des positiven Stromes, während bald der Seidenfaden in das mit der Erde verbundene Glas, also in entgegengesetzter Richtung hinübergezogen wurde. Dann blieb das Wasser einige Secunden, bei anderen Versuchen sogar einige Minuten in Gestalt eines Bogens zwischen beiden Gläsern ausgestreckt. In dieser Zeit konnte indess keine Volumänderung der Flüssigkeit in den Gläsern wahrgenommen werden. Wurden Staubtheilchen auf die Oberfläche des Wassers gestreut, so zeigten sie einen doppelten Strom in demselben an, einen äusseren vom positiven zum negativen Glase, und einen inneren in umgekehrter Richtung.

Quincke[2]) hat diese Beobachtungen weitergeführt, indem er ge- 234
zeigt hat, dass auch bei Anwendung schwächerer Ströme von Reibungselektricität, sowie bei Anwendung von galvanischen Säulen von sehr grosser elektromotorischer Kraft in Capillarröhren die Ueberführung nach denselben Gesetzen erfolgt, welche oben für die porösen Wände gefunden wurden. — Ein Glasrohr CD (Fig. 48 a. f. S.), in welches bei P_1, P_2, P_3 Platindrähte eingeschmolzen waren, und das in eine Glaskugel NAB eingesetzt war, diente zu vielen Versuchen. Das Glasrohr musste aus möglichst gut isolirendem Glase bestehen und sehr sorgfältig vor jedem Versuch durch Einsenken in concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure und Hindurchsaugen von heissem destillirtem Wasser gereinigt und unter destillirtem Wasser aufbewahrt werden. Das Wasser löst mit der Zeit an den Wänden des Rohres etwas Glas auf und sein specifischer Widerstand nimmt ab, wodurch die Verhältnisse geändert werden können; deshalb muss auch das Rohr vor den Versuchen jedesmal durch Hindurchsaugen von frischem Wasser von Neuem gereinigt werden. — Stellt man das Rohr schwach geneigt auf, drückt vermittelst Einblasen in den an dem Behälter NAB angesetzten Kautschukschlauch das in letzterem befindliche Wasser in das Rohr CD hinein, bis es ein constantes Niveau angenommen hat, und verbindet zwei der Platindrähte P, sei es mit den

[1]) Armstrong, Phil. Mag. [3] 23, p. 199. 1843*; Pogg. Ann. 60, p. 355*. — [2]) Quincke, Pogg. Ann. 113, p. 513, 1861*.

Belegungen einer geladenen Leydener Flasche, sei es mit dem Conductor und dem Reibzeug einer in Thätigkeit befindlichen Elektrisirmaschine, so bewegt sich das Wasser im Sinne des positiv-elektrischen Stromes im

Fig. 48.



Rohre, und man kann sein Ansteigen oder Sinken in demselben durch ein Mikroskop oder die Theilung bei *D* beobachten.

Bei Anwendung einer Leydener Batterie ergab sich, dass die Steighöhe des Wassers proportional der (durch eine Lane'sche Maassflasche gemessenen) Elektricitätsmenge in der Batterie, die Dauer des Ansteigens unabhängig von derselben ist. Ferner ist die Steighöhe unabhängig von der Oberfläche der Batterie; die Dauer des Ansteigens nimmt mit derselben ab. Die Steighöhe ist auch proportional der Länge der von der Elektricität durchströmten Flüssigkeitsstrecke. — Wird der Querschnitt des Rohres zwischen den Elektroden durch Einschieben eines Glasstäbchens vermindert, so wächst dabei unter sonst gleichen Umständen die Steighöhe sehr stark. Als z. B. die Querschnitte des Rohres mit und ohne Glasstab sich wie 1 : 2,765 verhielten, standen die Steighöhen im Verhältnisse von 16,17 : 1. Diese Zunahme scheint von der Quantität und Dichtigkeit der durch das Rohr fliessenden Elektricität unabhängig zu sein. — Man muss hierbei vermeiden, dass an dem freien Ende der Flüssigkeit gleichfalls der Querschnitt des Rohres verändert wird, da sonst der die Flüssigkeit begrenzende Meniskus und so auch der mechanische Widerstand gegen die Bewegung sich ändert.

Bei gleichem Querschnitt (bei einem leeren Rohre und einem weiteren Rohre mit eingelegtem Glasstabe) nimmt die Ueberführung mit wachsender Oberfläche der Röhrenwand sehr bedeutend zu. — Mit wachsendem Widerstande des Schliessungsbogens der Batterie (bei Einschaltung von Wassersäulen), also mit wachsender Entladungszeit, nimmt die Steighöhe hauptsächlich bei grösse-

ren Widerständen, und namentlich auch die Schnelligkeit des Ansteigens ab. — Da nun mit Verlängerung und Verengung des Rohres zugleich die Entladungszeit zunimmt, so kann hierdurch die Steighöhe nicht beliebig vergrössert werden. — Reiner und wasserhaltiger Alkohol zeigen dieselben Gesetze des Ansteigens, steigen aber stärker an als Wasser, dagegen nimmt bei Zusatz von Säuren und Kochsalz zum Wasser die Leitungsfähigkeit desselben zu und zugleich die Steighöhe ab.

Aehnliche Resultate wurden erhalten, als durch den Apparat der Strom von 40 oder 80 zur Säule verbundenen Grove'schen Elementen geleitet wurde. Die Steighöhe ergab sich unter sonst gleichen Verhältnissen proportional der Stromintensität und bei verschiedener Länge der Flüssigkeitsstrecke proportional der elektromotorischen Kraft der Kette. Bei Röhren von verschiedenem Durchmesser (0,376 bis 1,99 mm) war bei gleicher elektromotorischer Kraft die Steighöhe nahezu umgekehrt proportional dem Quadrat des Röhrendurchmessers. — Wird aber der Querschnitt der Röhren durch Einlegen von Glasstäben verändert, so folgt wiederum wie oben, dass bei gleichem Querschnitte die Steighöhe mit der Zunahme der inneren Röhrenoberfläche wächst. 235

Wurde die Glasröhre, in welcher der Strom durch die Flüssigkeit circulirte, innen mit sehr verdünnter Schellacklösung benetzt und sodann getrocknet, so dass die Röhrenwand aus Schellack gebildet war, und an das Ende des Rohres vermittelst eines Korkes ein nicht verändertes Glasrohr gesetzt, in welchem sich das Ende des in den Röhren befindlichen Wasserfadens bewegte, so war die Ueberführung des Wassers bedeutender, als wenn der Schellacküberzug fortfiel. Wurde die Röhre mit einem lockeren Silberüberzug versehen, so fand die Fortführung langsamer statt. — Aehnliche Beobachtungen kann man anstellen, wenn man den Thoncylinder des §. 227 beschriebenen Apparates mit ätherischer Aethylenplatinchlorürlösung tränkt und glüht.

Bei Auflösung geringer Mengen von schlecht leitenden Stoffen, z. B. vom Glase der Röhren, im Wasser ändert sich die Steighöhe kaum; während bei Zusatz sehr gut leitender Körper, z. B. von 0,1 Proc. Kochsalz oder 0,04 Proc. Schwefelsäure zum Wasser das Ansteigen nicht mehr wahrzunehmen ist.

Die bisher aufgestellten Gesetze entsprechen völlig den von mir gefundenen, wenn man den Widerstand w der Flüssigkeitssäule im Glasrohr als sehr bedeutend ansieht gegen den übrigen Widerstand der Schliessung. Ist dann E die elektromotorische Kraft der Säule, so ist die Stromintensität $I = E/w$, und die Höhe des Ansteigens nach meinen Versuchen $= const\ I . w = const\ E$; sie ist also unabhängig von der Länge und dem Widerstande der Flüssigkeit und nur der elektromotorischen Kraft proportional.

Die Ueberführung der Flüssigkeiten, sowohl durch poröse Thon-
ıde wie in Röhren, gelingt auch durch den Strom des Ruhmkorff'-
ən Inductionsapparates.

Während die bisher genannten Flüssigkeiten eine Bewegung in der htung des positiven Stromes zeigen, hat Quincke bei einer gewissen te von reinem absolutem Alkohol unter Anwendung constanter galva-
:her Ströme eine Ueberführung im entgegengesetzten Sinn bachtet. Die Gesetze der Ueberführung durch poröse Wände, sowie ch Glasröhren vermittelst des Entladungsstromes der Leydener Bat-
e stimmen im Uebrigen mit den Gesetzen der normal gerichteten tführung von Wasser u. s. f. vollkommen überein. Durch Zusatz von sser änderte sich das Verhalten des Alkohols in das normale um. Der der Richtung des Stromes der negativen Elektricität stattfindende ssigkeitsstrom zeigt sich, freilich nur unter Anwendung von Reibungs-
ctricität, in einer innen mit Schellack bekleideten oder reinen Glas-
re auch bei Terpentinöl und bei einer alkoholischen Auflösung dessel-
; ist die Glasröhre aber mit Schwefel bekleidet, so wandert das Oel ler Richtung des positiven Stromes. In einem Ueberführungsapparat Thoncylinder (§. 227) wird gleichfalls das Terpentinöl bei Ver-
dung der Platinelektroden mit den Belegungen einer Batterie im ne des negativen Stromes fortgeführt, und zwar ist die übergeführte ssigkeitsmenge proportional der in der Batterie angehäuften Elektri-
.tsmenge. — Wird dagegen die Glasröhre des Ueberführungsapparates
g. 47) durch ein Schwefeldiaphragma unterbrochen, bestehend aus em mit Schwefelpulver fest vollgestopften und beiderseits mit Seiden-
g geschlossenen Glasrohr von 30 mm Länge und 3,5 mm Durchmesser, wandert in diesem das Terpentinöl im Sinne des positiven Stromes Leydener Batterie.

In offenen Glasröhren zeigt Schwefelkohlenstoff durch den Strom Leydener Flasche meist die normale Ueberführung; nur bei einer .ssorte die anomale. Bei Thondiaphragmen zeigt er keine Ueber-
rung. Ebensowenig war dieselbe überhaupt bei Steinöl, Aether, ochenöl wahrzunehmen.

Zuweilen werden die Flüssigkeiten durch den Strom schon allein befeuchteten Glaswänden fortgeführt [1]).

Füllt man z. B. die Schenkel eines ∩ Rohres, in welche von unten .tindrähte eingeschmolzen sind, durch ein oben an der Biegung an-
:etztes Rohr gleich hoch mit Wasser und leitet durch die Elektroden ı Strom einer Holtz'schen Maschine, so wandert das Wasser, offen-

---

[1]) Roiti, Bullet. del Giorn. di Sc. Nat. ed Econom. di Palermo Nr. 14, Juli 1879*; ähnlich Gernez, Compt. rend. 89, p. 303, 348, 1879*; Beibl. 4, ;. 58 und 68*.

[redacted]

bar über die feuchte Oberfläche, von der positiven zur negativen Elektrode. Die übergeführte Menge ist proportional der Zeit und der Drehungsgeschwindigkeit der Maschine. Sie ist unverändert, wenn die eine Elektrode derselben ebenso wie die entsprechende Elektrode des Rohres abgeleitet wird.

Alkohol wandert wie Wasser. Terpentinöl als schlechter Leiter und die sehr gut leitende Lösung von zweifach chromsaurem Kali zeigen die Erscheinung nicht.

An die Erscheinungen der elektrischen Ueberführung der Flüssigkeiten knüpft sich ein anderes Phänomen an; die Bewegung von Theilchen, welche in den Flüssigkeiten suspendirt sind. 238

Schon Reuss[1]) setzte in ein horizontales Prisma von feuchtem Thon zwei verticale, mit Wasser gefüllte Glasröhren ein und bedeckte ihren Boden mit gewaschenem Sande. Beim Einsenken der Leitungsdrähte einer 74 paarigen Volta'schen Säule in die Glasröhren trübte sich das Wasser des die positive Elektrode enthaltenden Glases durch Thontheilchen und der Thon bedeckte den Sand daselbst einige Linien hoch. Dagegen wurde das Wasser zu der die negative Elektrode enthaltenden Röhre übergeführt; es blieb daselbst aber klar. Im Wasser selbst beobachtete Reuss eine Bewegung suspendirter fester Theile in der Richtung des negativen Stromes.

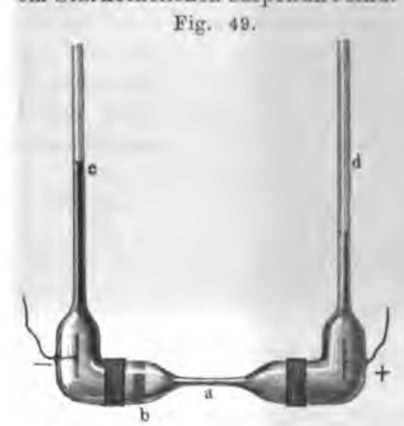
Auch Faraday[2]) beobachtete eine hin- und hergehende Bewegung von suspendirten Fasern in Wasser, welches zwischen zwei nahe an einander befindlichen Platindrähten in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre dem Einfluss eines Stromes ausgesetzt war. Durch den Druck in der Röhre war die Gasentwickelung und die dadurch etwa bewirkte Strömung des Wassers fast ganz aufgehoben. Faraday schreibt diese Erscheinung auf die abwechselnden Anziehungen und Abstossungen der Fasern durch die Elektroden. Auch der oben (§. 233) angeführte Versuch von Armstrong gehört hierher.

Später beobachtete Heidenhain, als er den Strom einer Säule von 16 Grove'schen Elementen durch ein Blattstück der Vallisneria der Länge nach hindurchgehen liess, bei 300 maliger Vergrösserung unter dem Mikroskop eine Anhäufung der die Zellen erfüllenden Chlorophyllkügelchen an der der positiven Elektrode zugewandten Seite der Zellen, namentlich auch, als nach einiger Zeit das Leben derselben ertödtet war. E. du Bois-Reymond[3]) hat diese Bewegung sehr deutlich an den Stärkekörnchen der Kartoffelzellen wahrgenommen. Jürgensen[4]) wies sodann die Bewegung der in Flüssigkeiten suspen- 239

[1]) Reuss, Mém. de la soc. imp. des natural. à Moscou 2, p. 332, 1809*. — [2]) Faraday, Exp. Res. Ser. XIII, §. 1568, 1605. 1838*. — [3]) E. du Bois-Reymond, Monatsber. der Berl. Akad. 20. D[illegible] an-hain und Jürgensen, Reichert und du B[illegible]

rten Theilchen nach, indem er unter das Mikroskop auf einer Glasplatte rischen zwei Keilen von Hollundermark die zu untersuchende Flüssigit brachte, welche jene Keile gleichfalls erfüllte, in der Flüssigkeit Vasser) kleine Theilchen (Carmin u. s. f.) suspendirte und die Elektroden r Säule in die Keile einsenkte. — Auch mittelst des folgenden, einem pparate von Jürgensen nachgebildeten Apparates kann man diese Beegung zugleich mit der Ueberführung der Flüssigkeiten zeigen. Ein asrohr, Fig. 49, ist bei *a* enger ausgezogen und in dasselbe bei *b* ein ropf von Gyps oder Thon eingesetzt. Das Rohr wird mit zwei vertica- Röhren *c* und *d* verbunden, in welche die Elektroden (Platin oder pferdrähte) eingesenkt sind, und das Rohr mit Wasser erfüllt, in welem Stärketheilchen suspendirt sind. Beim Durchleiten des Stromes steigt das Wasser in dem die negative Elektrode enthaltenden Schenkel, während man unter dem Mikroskop in dem engeren Theile des Rohres eine Bewegung der Stärketheilchen in der Richtung des negativen elektrischen Stromes beobachtet. Vermehrung der Leitungsfähigkeit des Wassers durch Zusatz von Salzen oder Säuren vermindert und hemmt endlich ganz die Bewegung desselben und der suspendirten Theilchen.

Fig. 49.



Quincke (l. c.) dagegen hat eine doppelte Bewegung der spendirten Theilchen beobachtet. In die Flüssigkeit im Gese des Apparates Fig. 48 wurden einige Stärkekörnchen gebracht d dieselben durch Durchblasen von Luft durch das Glasrohr (von va 0,4 mm Durchmesser) aufgerührt. Nachdem die Flüssigkeit das hr ganz erfüllt hatte, wurde es an seinem Ende durch Wachs gelossen, und nun durch Verbindung der eingeschmolzenen Platindrähte t Conductor und Reibzeug einer Elektrisirmaschine ein Strom durch s Wasser hindurch geleitet. Durch ein Mikroskop mit 30facher Verösserung wurde bei langsamem Drehen der Scheibe der Maschine eine wegung der Stärkekörnchen an der Röhrenwand im Sinne des posien, in der Mitte der Röhre im Sinne des negativen elektrischen Strös beobachtet. Bei schnellerem Drehen, also stärkerer Intensität des ktrischen Stromes, bewegten sich die mittleren Theile schneller in zterem Sinn, und mit ihnen bewegten sich im gleichen Sinn auch die össeren Theilchen an der Wand, während die kleineren noch in der chtung des positiven Stromes fortschritten. Endlich bei noch schnellen Drehen wanderten alle Stärketheilchen im Sinne des negativen elek-

trischen Stromes fort. Analog wirken auch (durch Unterbrechung der Schliessung durch eine Luftschicht) einseitig gerichtete Inductionsströme und constante galvanische Ströme. Beim Durchleiten der Batterieentladung durch die Röhre schreiten die Stärketheilchen erst ein wenig im Sinne des positiven Stromes fort, kehren dann plötzlich um, und fliessen schnell in der entgegengesetzten Richtung weiter.

Bei weiteren Röhren sind stärkere Stromintensitäten erforderlich, um alle Theilchen in demselben Sinne fortzutreiben; bei engeren Röhren tritt dies schon bei sehr schwachen Strömen ein.

Aehnliche Versuche stellte Quincke auch mit dem von Jürgensen angewandten Apparate an, nur dass die poröse Thonwand in demselben entfernt war. 241

Gerade wie Stärke verhalten sich andere in Wasser suspendirte Pulver, wie Platinmohr, fein zertheiltes Gold, Kupfer, Eisen, Graphit, Quarz, Feldspath, Braunstein, Schwefel, Schellack, Seide, Baumwolle, Lycopodium, Papier u. s. f., durch Schütteln fein vertheiltes Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff, Gasbläschen von Sauerstoff, Wasserstoff, Luft, Aethylen, Kohlensäure. Diese Gase waren in ganz enge röhrenförmige Glasfäden eingefüllt worden, welche beiderseits zugeschmolzen wurden und deren eines Ende dann unter dem Wasser in dem Untersuchungsrohr abgebrochen wurde. Durch Erwärmen konnten aus den engen Röhrchen einzelne Gasblasen in den Untersuchungsapparat eingebracht werden.

In Terpentinöl bewegt sich Schwefel wie im Wasser im Sinne des negativen Stromes, alle anderen untersuchten Stoffe (dieselben wie beim Wasser) bewegen sich dagegen im Sinne des positiven Stromes. Terpentinöltröpfchen, Gasbläschen u. s. f. in gewöhnlichem Alkohol bewegen sich im Sinne des negativen Stromes, in dem Alkohol indess, welcher durch den Strom in einer Glasröhre zur positiven Elektrode geführt wird, im Sinne des positiven Stromes. Dagegen wurden Quarztheilchen oder Luftbläschen in Schwefelkohlenstoff im Sinne des positiven Stromes in der Mitte und an der Wand in einer Glasröhre fortgeführt, in welcher sich der Schwefelkohlenstoff selbst in derselben Richtung fortbewegte.

Die quantitativen Gesetze dieser Ueberführung wurden an dem Apparat Fig. 48 studirt, dessen Rohr zwischen den Platinelektroden einen Durchmesser von 1,89 mm hatte. Derselbe wurde mit Wasser gefüllt, das Rohr fast horizontal gestellt und unter gleichzeitiger Ablesung eines Chronometers die Fortschiebung eines Lycopodiumkügelchens vermittelst eines mit Ocularmikrometer versehenen Mikroskopes abgelesen. Die Intensität des angewandten constanten Stromes wurde an einem Galvanometer mit astatischer Nadel mittelst Spiegelablesung bestimmt. Die Geschwindigkeit des Theilchens ergab sich proportional 242
[illegible] von der Entfernung desselben von den
[illegible] Kraft der angewandten Säule.

Bei Anstellung dieser Versuche mit einer Leydener Batterie war er von den Theilchen bei der Entladung zurückgelegte [W]eg proportional der durch die Flüssigkeitssäule strömenen Elektricitätsmenge, unabhängig von der Länge der lüssigkeitssäule und der Oberfläche der Batterie. Auch nderte sich derselbe wenig, wenn durch Einschaltung einer mit Alkohol efüllten Röhre die Entladungszeit der Batterie verlängert wurde. Das heilchen legte im ersten Fall seinen Weg in weniger als einer halben ecunde zurück, im letzteren in längerer Zeit.

An engeren Stellen der Röhren werden die Theilchen schneller fortgeführt, so dass also ihre Geschwindigkeit mit der Stromesdichtigkeit unimmt, weshalb auch bei den Versuchen von Reuss die Bewegung der hontheilchen sich nur in der Lage Sand in den Röhren seines Apparates icht aber in dem darüber stehenden Wasser zeigte. Die bei geringen tromintensitäten an den Wänden der Röhren in entgegengesetzter ichtung wie in ihrer Mitte fortgehenden Theilchen besitzen gleichfalls er Intensität proportionale, nur etwas geringere Geschwindigkeiten wie tztere.

Es scheint hiernach das Wasser an der Röhrenwand stets in der ichtung der positiven Elektricität fortgeführt zu werden und sodann urch die Mitte der Röhre zurückzuströmen; die in demselben suspenirten Theilchen (Stärke) scheinen aber überall einen Antrieb in der ichtung des negativen Stromes der Elektricität zu erhalten. Bei schwachen Strömen reisst das Wasser die in entgegengesetztem Sinne angetriebenen Theilchen an den Wänden des Rohres mit sich fort; in der itte desselben ist die Bewegung des Wassers der der Theilchen gleichrichtet und beide addiren sich. So zeigt sich ein Doppelstrom der heilchen. Bei stärkeren Strömen wächst in Folge der Reibung an den Vänden die Geschwindigkeit des Wassers nicht verhältnissmässig, wohl ber die der suspendirten Theilchen, so dass sie sich daselbst schneller n Sinne des negativen Stromes bewegen als das Wasser im entgegenesetzten Sinn. Die Bewegungsrichtung der Theilchen ist deshalb an len Stellen der Röhre die gleiche, im Sinne des negativen Stromes, nur t sie an den Wänden langsamer. Da grössere Theilchen im Verhältiss zu ihrer Masse eine kleinere Reibung am Wasser besitzen als leinere, so schreiten bei gewissen Stromintensitäten erstere schon egen die Richtung des Wasserstromes vor, während letztere noch von emselben mitgerissen werden. — Bei Anwendung von verschiedenen fein ertheilten Substanzen in Terpentinöl ist Alles ungeändert bis auf die ewegungsrichtungen.

Wechselt die Richtung der Ströme, welche durch die Flüssigkeit eleitet werden, sehr schnell, so wird dadurch die Fortbewegung der heilchen gehindert. Sie ordnen sich dann in Folge ihrer dielektrischen adung in bestimmte Curven, welche die Pole mit einander verbinden.



Sind die Theilchen nach einer Richtung verlängert, so fällt diese in die Richtung der Curve [1]). Man kann den Versuch nach Weyl anstellen, indem man auf eine rechteckige Glasplatte von 145 mm Länge und 40 mm Breite mit Schellacklösung an die schmalen Seiten zwei gleichschenklige Dreiecke von Stanniol klebt und bis auf ihre in der Mitte der Platte um 2 mm von einander abstehende Spitzen mit Schellack lackirt. Zwischen die Spitzen wurden verschiedene aus Pflanzen extrahirte Krystalloide, z. B. das aus Paranüssen durch Aether extrahirte weisse Krystallpulver, in destillirtem oder alkoholhaltigem Wasser suspendirt gebracht und mit einem Deckglas bedeckt mit dem Mikroskop beobachtet, während zugleich die Stanniolspitzen mit der Inductionsrolle eines du Bois'schen Schlittenapparates verbunden waren. Aehnlich wie diese Pulver ordnen sich fein zerriebenes Kupferoxyd, Chromoxyd, Schwefeleisen, Zinnober, Smalte, Glas (sehr geeignet), Flussspath, schwarze Tusche, Carmin, Kohle, Bläschen von Sauerstoff und Wasserstoff, welche durch den Strom an den Stanniolspitzen entwickelt waren, längere Zeit mit Wasser gekochtes Lycopodium.

Senkt man nach Reitlinger und Kraus [2]) zwei mit den Conductoren einer Elektrisirmaschine verbundene Kugeln in Terpentinöl, in welchem Kork- und Schwefeltheilchen suspendirt sind, so geht der Kork zur negativen, der Schwefel zur positiven Kugel. Wird das Terpentinöl durch ein Papierdiaphragma zwischen den Kugeln getheilt, so bedeckt es sich entsprechend an der der positiven Kugel zugekehrten Seite mit Kork, an der anderen mit Schwefel. 244

Ganz ähnliche Versuche hat später Holtz [3]) angestellt.

Senkt man den einen oder anderen Pol einer Elektrisirmaschine in Schwefeläther ein, in dem Lycopodiumsamen suspendirt ist, so hängt sich derselbe in einem dicken Wulst an den negativen Pol. Schwefel, Zinnober, Schwefelantimon umgeben in gleicher Weise den positiven Pol.

Kittet man in den Boden eines Glases zwei mit den Polen der Elektrisirmaschine verbundene Spitzen, bedeckt den Boden mit fein gepulvertem Braunstein, Smirgel, Eisenoxyd und mit Petroleum, Terpentinöl, Benzin oder Schwefeläther, so ordnen sich die Pulver in feinen Curven an; namentlich auch reducirtes Eisen. Zinnober in Aether geht mehr in wolkenartigen Bildungen an den positiven Pol. Zucker und Kleie bilden zusammenhängende leitende Fäden zwischen beiden Elektroden. Dabei oscilliren die Theilchen in jeder einzelnen Linie zwischen den Polen und die Linien selbst verschieben sich zur Seite, wodurch eine rotirende Bewegung erzeugt wird, namentlich bei Zinnober oder Schwefelantimon, welche keine zusammenhängenden Linien bilden, und wenn man

---

1) Weyl, ... 1876, p. 713*. — 2) Reitlinger und Kraus ... — 3) Holtz, Pogg. Ann. Ergänzu... ...reins für Neuvorpommern,

die eine Elektrode ringförmig wählt und die andere in ihr Centrum stellt. Ueber Spitzenelektroden hebt sich die Flüssigkeit, namentlich über der negativen. In sehr gut leitenden Flüssigkeiten zeigt sich die Erscheinung nicht.

245 Die Ursache der Strömungsströme haben wir §. 198 in der beim Contact der festen Wände und Flüssigkeiten entstehenden Potentialdifferenz zwischen beiden gesucht und so also die Strömungsströme, wie bereits Zöllner[1]), mit den Reibungsströmen der Elektrisirmaschine parallelisirt.

Selbst wenn die die festen Wände unmittelbar berührende Flüssigkeitsschicht an denselben haftet, also nur die folgenden Schichten mechanisch oder elektrisch bewegt werden, kann einmal zwischen diesen und der unbeweglichen Schicht wegen ihrer verschiedenen Zusammensetzung eine elektrische Differenz auftreten, sodann aber kann sich auch die in der Flüssigkeit an der Contactstelle mit der Wand erregte Elektricität mit abnehmender Dichtigkeit bis in die bewegten Flüssigkeitsschichten hinein erstrecken und von letzteren mitgenommen werden.

Auf dieselbe Ursache lassen sich, nach Quincke[2]), die Erscheinungen der Fortführung der Flüssigkeiten und der in ihnen suspendirten Pulver zurückführen.

Wenn sich beim Durchleiten eines Stromes die freien Elektricitäten nach den bekannten Gesetzen der Gefälle über die Oberfläche verbreiten, kann die geladene Flüssigkeitsschicht sich je nach ihrer Elektricität gegen den positiven oder negativen Pol hin verschieben. Ist die Potentialfunction an den einzelnen Stellen des Rohres V, fällt seine Längsdimension in die Axe der x, so ist die Kraft, mit welcher die durch den Contact mit der Röhrenwand mit der Elektricitätsmenge ε geladenen Flüssigkeitstheilchen fortgeführt werden, gleich $K = C\varepsilon\, dV/dx$, wo C eine Constante ist. Ist k die specifische Leitungsfähigkeit, q der Querschnitt des Rohres, I die Stromintensität, so ist auch $dV/dx = I/kq$, also die Kraft

$$K = C . \varepsilon \frac{I}{kq}.$$

Die Geschwindigkeit der Flüssigkeit ist also proportional der Intensität des Stromes, proportional der durch den Contact mit der Röhrenwand erzeugten elektromotorischen Kraft, umgekehrt proportional der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit und dem Querschnitt des Rohres. Indess darf man nur das erste Gesetz als ganz richtig anerkennen, da mit Aenderung der Flüssigkeit und der Röhrenweite nicht nur die Werthe ε, q und k sich ändern, sondern auch die Reibung der Flüssigkeit an den Röhrenwänden und in sich selbst, mithin die Constante

---

[1]) Zöllner, Pogg. Ann. **158**, p. 539, 1876*. — [2]) Quincke, Pogg. Ann. **113**, p. 583, 1861*.

C andere Werthe annimmt. Eine genauere Prüfung dieser Gesetze zeigt daher nur ihre Richtigkeit innerhalb gewisser Grenzen. Die Bewegung der Flüssigkeit findet durch die Stromeswirkung nur an der Röhrenwand statt, da nur hier die Contactelektricität auftritt. Kann sich die Flüssigkeit frei bewegen und ist ihr Querschnitt nicht gross, so wird durch die Cohäsion auch die ganze Flüssigkeitsmasse mitbewegt. Ist aber die Bewegung derselben als Ganzes gehemmt, so strömt die in einer bestimmten Richtung an der Röhrenwand bewegte Flüssigkeit in entgegengesetzter Richtung durch die Röhrenaxe zurück[1]).

Die Bewegung der in den Flüssigkeiten suspendirten Theilchen erklärt sich nach derselben Formel wie oben, nur müssen wir statt ε die in den Theilchen durch den Contact mit der Flüssigkeit erregte Elektricitätsmenge ε_1 setzen, welche meist gleichartig ist mit der den Glaswänden durch den Contact mit der Flüssigkeit mitgetheilten Elektricität und so meist ein Wandern der Theilchen in entgegengesetzter Richtung, wie das der Flüssigkeit an den Röhrenwänden und in ihrer nächsten Nähe, veranlasst. Ihre Geschwindigkeit muss daher ebenfalls proportional der Stromintensität und der elektromotorischen Kraft des Contactes, umgekehrt proportional der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit sein. Indess treten hier dieselben Störungsursachen wie oben auf, welche eine vollständige Prüfung dieser Gesetze nicht gestatten. Auch hier bewegen sich die Theilchen, je nachdem sie durch den Contact mit der Flüssigkeit positiv oder negativ werden, zur negativen oder positiven Elektrode hin.

Im Wasser scheinen alle Körper durch Contact negativ elektrisch zu werden, wie auch bei der Reibung an den verschiedensten Körpern das Wasser sich positiv elektrisch ladet. Auch fand Quincke selbst, als er einen Condensator aus einer mit nassem Fliesspapier bedeckten und einer mit Braunsteinpulver bestrichenen Glasplatte construirte, welche in der Luft in einem kleinen Abstand einander parallel aufgestellt waren, dass bei Verbindung beider mit einem durch Wasser getränktes Fliesspapier und Prüfung der Wasserplatte an einem Hankel'schen Elektroskop sich letztere positiv ladet. — In ähnlicher Weise wird Alkohol durch Reibung an festen Körpern schwächer positiv elektrisch als Wasser; seine Fortführung durch den Strom in Glasröhren ist schwächer als die des Wassers. Dagegen wird Terpentinöl durch die Reibung mit den meisten festen Körpern negativ elektrisch[2]); es wandert durch den Strom in Glasröhren in entgegengesetzter Richtung wie Wasser.

---

[1]) Quincke hat beobachtet, dass das Glas an den Röhrenwänden beim Durchleiten des Stromes durch das in der Röhre enthaltene Wasser viel schneller aufgelöst wird, als wenn man das Wasser nur mechanisch durch die Röhre presst; weil durch den Strom stets die unmittelbar an der Röhrenwand befindlichen, mit Glas gesättigten Wassertheile fortgeführt werden, während sie beim mechanischen Hindurchpressen des Wassers in F[illegible]sion daselbst verbleiben. — [2]) Faraday, Exp. Res. Ser. XVII.

246 Für diese Erklärung spricht auch das folgende, den betrachteten Wanderungen analoge, von Poggendorff[1]) beobachtete Phänomen. Eine etwa 4 Linien weite, 1 Fuss lange Glasröhre, welche an beiden Enden auf etwa einen Zoll Länge aufrecht gebogen ist, ist durch langes Auskochen des darin enthaltenen Quecksilbers völlig luftleer gemacht und zugeschmolzen (bei der Bewegung leuchtet sie durch die Reibung des Quecksilbers). In ihre aufrechten Enden sind Platindrähte eingeschmolzen. Bildet das Quecksilber einen Faden von etwa 4 Zoll Länge, der indess die Röhre nicht in ihrem ganzen Querschnitt ausfüllt, und verbindet man die Platindrähte mit den Elektroden der Holtz'schen Elektrisirmaschine, so verlängert sich der Quecksilberfaden gegen die positive Elektrode hin, sein hinteres Ende schiebt sich nach und so wandert der Faden unter oscillatorischen Zuckungen zur positiven Elektrode. Selbst bei Einschaltung bedeutender Widerstände in den Schliessungskreis findet diese Wanderung noch statt. Das Quecksiber wird hier durch Contact mit dem Glase negativ und so zur positiven Elektrode hinbewegt.

247 Genauere Betrachtungen und Berechnungen hierüber hat Helmholtz angestellt [2]).

Wird durch eine Flüssigkeit in einem Rohre ein Strom geleitet, durch welchen ein elektrisches Gefälle erzeugt wird, so bewegt sich die positiv geladene Wandschicht mit fort, wobei sie durch Reibung die inneren Theile der Flüssigkeit mitnimmt, wenn kein Gegendruck vorhanden ist, welcher bei richtiger Grösse event. durch die Mitte der Röhre ebenso

---

1) Poggendorf, Pogg. Ann. **131**, p. 635, 1867*; Monatsber. der Berl. Akad. 6. Juni 1867*. — Eine andere Theorie der elektrischen Endosmose ist von Weiske (Pogg. Ann. **103**, p. 485, 1858*) aufgestellt. Er nimmt eine Anhäufung freier Spannungselektricität an den Berührungsflächen der Elektroden mit dem Elektrolyte an. Diese Anhäufung soll um so bedeutender sein, je schlechter der Elektrolyt leitet. In einer Salzlösung enthält jedes Salzmolecül ein gut leitendes elektropositives Metallatom und ein schlecht leitendes Anion. Das Metallatom, welches sich der negativen Elektrode zukehrt, soll sich so mit der freien negativen Elektricität derselben laden. Die letztere bleibt aber nicht an der Berührungsstelle des gut leitenden Metallatoms mit der Elektrode, sondern verbreitet sich über die Oberfläche des ersteren, während die Berührungsstelle keine Elektricität bewahrt. Daher soll hier keine Abstossung stattfinden. — Das Anion dagegen erhält an seiner Berührungsstelle mit der positiven Elektrode positive Elektricität, und diese kann sich nicht weiter über das Anion verbreiten, da dasselbe schlecht leitet. So soll eine Abstossung an der Berührungsstelle entstehen, welche die Lösung zur negativen Elektrode hinführt. — Diese Hypothese schliesst jedenfalls viele nicht sehr wahrscheinliche Annahmen in sich. — Raoult (Compt. rend. **36**, p. 826, 1853*) will die ungleich schnelle Wanderung der Ionen und die elektrische Endosmose auf eine förmliche Elektrolyse der Verbindung des gelösten Salzes mit dem Lösungsmittel und auf die Volumenveränderungen zurückführen, welche der Elektrolyt an den Elektroden durch diesen Process und die übrigen Abscheidungen der Ionen daselbst erleiden soll. Es ist nicht wohl abzusehen, wie sich hieraus der Einfluss der Concentration auf beide Phänomene ergeben soll. — 2) Helmholtz, Wied. Ann. **7**, p. 351, 1879*.

viel Flüssigkeit rückwärts treiben kann, wie an den Wänden durch die elektrische Wirkung vorwärts strömt. Dann ist ein stationärer Zustand eingetreten.

Wird umgekehrt die Flüssigkeit durch einen hydrostatischen Druck nach der einen Seite durch ein mit Flüssigkeit gefülltes Rohr gepresst, so werden auch die inneren Theile der Grenzschicht fortbewegt. So lange sie sich der Wand parallel im Rohre bewegen, bleibt ihr elektrisches Gleichgewicht bestehen; trennen sie sich an der Ausflussstelle von der Wand, so tritt ihre positive Elektricität mehr oder weniger frei hervor.

Am Anfangsende des Rohres treten neue unelektrische Schichten an die Wand, welche bereits negativ geladen ist. Sie entziehen also dem Rest der Flüssigkeit positive Elektricität und lassen ihm negative. Diese negative Elektricität am Anfang und die positive am Ende des Rohres gleichen sich theils durch die Flüssigkeit, theils durch Nebenleitungen aus. Ohne letztere muss die Potentialdifferenz an den Enden des Rohres so weit steigen, dass darin ebenso viel Elektricität zurückfliesst, wie durch Convection mit den Wassertheilchen vorwärts geführt wird.

Wir betrachten nach diesen Principien zuerst die elektrische En- 248
dosmose.

In einem geraden Rohr, dessen Axe die der x ist, sei die constante Geschwindigkeit der Flüssigkeit u. Dann ist $\partial u / \partial x = 0$. Fliesst durch das Rohr ein Strom von der Intensität I, ist der specifische Widerstand der Flüssigkeit w, der Querschnitt des Rohres Q, ist ε die elektrische Dichtigkeit der äusseren Flüssigkeitsschichten, die nicht von x abhängt, φ die in elektrostatischen Einheiten gemessene Potentialfunction, so ist die die Volumeneinheit der Flüssigkeit bewegende elektrische Kraft $X = -\varepsilon \partial \varphi / \partial x = \varepsilon I w / Q$.

Ist ferner der hydrostatische Druck am Anfang des Rohres P, am Ende Null, die Länge der Rohres L, so ist im Inneren des Rohres überall die gleiche Aenderung des Druckes $\partial p / \partial x = P / L$; ist endlich k^2 die Reibungsconstante, so wird die Strömungsgleichung, sobald die Bewegung stationär geworden ist:

$$X - \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\varepsilon I w}{Q} - \frac{P}{L} = -k^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right),$$

welchen Ausdruck wir $-k^2 \Delta^2 u$ schreiben wollen.

Die Grenzbedingung an der Röhrenwand ist, wenn die Flüssigkeit daran entlang gleiten kann, l die Gleitungsconstante und N die nach innen gerichtete Normale ist:

$$\bar{u} = l \frac{\partial u}{\partial N} \quad \text{. . . . .} \quad 2)$$

t man u in $u_0 + u_1$, so dass:

$$\frac{P}{L} = k^2 \Delta^2 u_0, \quad -\frac{\varepsilon I w}{Q} = k^2 \Delta^2 u_1, \quad \overline{u_0} = l\,\frac{\partial u_0}{\partial N}, \quad \overline{u_1} = l\,\frac{\partial u_1}{\partial N}$$

t, so ist dadurch die Differentialgleichung erfüllt und u_0 ist die Geschwin-gkeit der Flüssigkeit durch den hydrostatischen Druck allein, u_1 durch n elektrischen Antrieb allein. Da ferner $-4\pi\varepsilon = \Delta^2\varphi$ ist, so folgt:

$$0 = \Delta^2 \left(\varphi - \frac{4\pi k^2 Q}{I w}\, u_1\right).$$

Da aber u_1 bei constanter Intensität von x unabhängig, φ von x near abhängig sein muss, so folgt:

$$\varphi - \frac{4\pi k^2 Q}{I w}\, u_1 = C - \frac{x Q}{I w} + b y + c z,$$

o C, b, c Constante sind.

An der Grenzfläche ist, da $\overline{u_1} = l\,.\,\partial u_1/\partial N$ ist:

$$\varphi_a - l\,\frac{\partial \varphi}{\partial N} = C - \frac{x Q}{I w} + (\overline{by} + \overline{cz}) - l\left(b\,\frac{\partial y}{\partial N} + c\,\frac{\partial z}{\partial N}\right).$$

φ_a hat am ganzen Umfang des Rohres, falls die Dicke der Doppelschicht egen den Krümmungshalbmesser daselbst verschwindet, den gleichen Werth, der also nicht von y und z abhängt; in der letzten Gleichung uss also $b = c = 0$ sein.

Ferner ist in der Mitte des Rohres $\varepsilon = 0$, also ist dort zu setzen:

$$\varphi_i = -\frac{x Q}{I w}; \text{ daher } \varphi_a - \varphi_i - l\,\frac{\partial \varphi}{\partial N} = C$$

nd

$$\frac{4\pi k^2 Q}{I w}\, u_1 = \varphi_i - \varphi_a + l\,\frac{\partial \varphi}{\partial N}.$$

Der Werth $\varphi_i - \varphi_a$ kann als das **elektrische Moment der Doppelschicht** bezeichnet werden.

Ist keine hydrostatische Druckdifferenz an den Enden des Rohres hätig, so wird $u_0 = 0$ und, wenn die Dicke der elektrischen Schicht nnerhalb welcher u_1 kleiner ist, sehr klein ist, u_1 im ganzen Rohre constant. Dann ist die gesammte durch jeden Querschnitt des Rohres iessende Flüssigkeitsmenge:

$$U_1 = \frac{w I}{4\pi k^2}\left(\varphi_i - \varphi_a + l\,\frac{\partial \varphi}{\partial N}\right) = \frac{Q E}{4\pi L k^2}\left(\varphi_i - \varphi_a + l\,\frac{\partial \varphi}{\partial N}\right),$$

o $E = w I L/Q$ die an den Enden der Röhre wirkende Potentialdifferenz st. Der erste Werth enthält die Durchmesser der Röhre, der zweite den eitungswiderstand der Flüssigkeit nicht.

Ist keine Gleitung vorhanden, so ist $l\,.\,\partial\varphi/\partial N = 0$.

Die erste Formel zeigt, übereinstimmend mit den Versuchen über ie Durchströmung von Flüssigkeiten durch Thonwände, dass die durch

einen Strom von gegebener Intensität durch die Wand getriebene Flüssigkeitsmenge von der Dicke derselben unabhängig ist. Da bei einer n mal so grossen Thonwand und gleichbleibender Gesammtintensität I des Stromes in jeder Pore derselben die Intensität nur I/n ist, aber n mal so viel Poren vorhanden sind, so muss auch die Menge der Flüssigkeit von der Oberfläche der Thonwand unabhängig sein.

Misst man I z. B. durch Abscheidung von Kupfer in einem Kupfervitriolvoltameter, ebenso w, reducirt die betreffenden Werthe auf Siemens-Daniell-Einheiten, und bestimmt ebenso k, so erhält man 250
nach den Versuchen des Verfassers, bei denen freilich auf diese absoluten Bestimmungen nicht besonderer Werth gelegt wurde, wenn c der Gehalt der Lösungen in 1000 ccm in Milligrammen Metall, w der specifische Widerstand gegen das Platin gleich 0,001 ist:

	SO_3		$CuSO_4 + 5$ aq.		
c	76,56	47,36	149,38	97,544	89,125
w	1790 Cu	2893	2247	3076	3258
$\varphi_i - \varphi_a$	1,667 D	1,677	2,408	1,873	2,214

	$Cu(NO_3)_2$				$AgNO_3$		
c	82,26	71,85	64,04	42,01	79,74	79,46	29,87
w	1434	1559	1695	2409	1876	1878	4656
$\varphi_i - \varphi_a$	0,5665	0,5661	0,6917	0,7009	1,626	1,744	2,533

Die Potentialdifferenzen $\varphi_i - \varphi_a$ steigen also kaum über 2,5 Daniell's und nehmen, ausser beim Kupfervitriol, mit wachsender Concentration ab.

Aus den Versuchen von Freund folgen (§. 230) nach Dorn[1]) für Zinkvitriollösungen bei Umrechnung der in elektromagnetischem Maasse gemessenen Intensitäten in elektrostatische Einheiten durch Multiplication mit $v = 28{,}565 . 10^{10}$ und der in Quecksilbereinheiten gemessenen Leitungsfähigkeiten in die entsprechenden mechanischen Einheiten durch Division mit $1{,}1704 . 10^{-8}$, wobei die elektromotorische Kraft eines Daniell (11,71 Siemens-Weber) in elektrostatischem Maasse 0,3915 ist; die Werthe $\varphi_i - \varphi_a$ in Daniell'schen Einheiten:

c	9,22	14,42	17,76	25,72
$\varphi_i - \varphi_a$	1,139	1,334	1,543	2,503

Hier nimmt die Potentialdifferenz $\varphi_i - \varphi_a$ mit wachsender Concentration zu.

Die Drucksteigerung durch elektrische Differenz in einem 251
Rohr mit kreisförmigem Querschnitt ergiebt sich durch die analoge Berechnung.

[1]) Dorn, Wied. Ann. 10, p. 70, 1880*.

Die Gleichungen:

$$\frac{P}{L} = k^2 \Delta^2 u_0 \qquad u_0 = l\,\frac{\partial u_0}{\partial N}$$

»en, wenn R der Radius der Röhre ist:

$$u_0 = \frac{P}{4\,k^2 L}(r^2 - R^2) - \frac{l P R}{2 L k^2}$$

1 das Gesammtvolumen der durch jeden Querschnitt fliessenden issigkeit:

$$U_0 = -\frac{4 P R^4}{8 k^2 L} - \frac{\pi P R^3 l}{3 k^2 L}.$$

Drückt der hydrostatische Druck ebenso viel Flüssigkeit (U_0) rückrts, wie durch die elektrische Potentialdifferenz vorwärts getrieben wird ı), so ist $U_0 + U_1 = 0$, also:

$$-\frac{\pi P}{8 L k^2}(R^4 + 4 R^3 l) + \frac{R^2 E}{4 k^2 L}\left(\varphi_i - \varphi_a + l\,\frac{\partial \varphi}{\partial N}\right) = 0$$

er, wenn die Gleitung verschwindet:

$$\frac{\pi}{2}\,P R^2 = E(\varphi_i - \varphi_a).$$

Die Steighöhe ist also der Potentialdifferenz an den Enden des ıhres proportional, wie auch aus den Versuchen des Verfassers folgt. › ist ferner umgekehrt proportional dem Quadrate des Röhrendurchssers, wie Quincke gezeigt hat. Aus den Beobachtungen des letzte› folgt:

$$\varphi_i - \varphi_a = 3{,}9347 \text{ Daniells.}$$

Auch die Resultate für ringförmige Röhren schliessen sich direct den rechnungen an.

Die von Quincke studirte Fortführung des Wassers durch ntladungen der Leydener Flasche folgt aus denselben Principien.

Sind die Drucke am Anfang und Ende des Rohres P_1 und P_2, so die durch den Querschnitt in der Zeiteinheit hindurchströmende üssigkeitsmenge U_{12} gegeben durch die Gleichung:

$$U_{12} = \frac{P_1 - P_2}{W_{12}},$$

› $W_{12} = 8 k^2 L / \pi R^4$ den Reibungswiderstand im Rohre bezeichnet.

In das Rohr seien an zwei Stellen (2) und (3) Platindrähte eingesetzt, durch welche die Entladung hindurchgeht; bei (1) taucht das Rohr ein weiteres Glasgefäss, bei (4) endet die Flüssigkeitssäule. Die rucke an den vier Stellen seien P_1, P_2, P_3, P_4, die Werthe $8k^2L/\pi R^4$ ien für die einzelnen Röhrentheile mit W_{12} u. s. f. bezeichnet.

Die durch die einzelnen Theile des Rohres fliessenden Mengen U_{12}, U_{23}, U_{34} sind den durch das betreffende W dividirten Druckdifferenzen proportional, wozu in dem Theile (2 3) noch die durch die Elektricität beförderte Flüssigkeitsmenge $Iw(\varphi_i - \varphi_a)/4\pi k^2$ kommt. Da durch alle Röhrentheile gleiche Flüssigkeitsmengen strömen müssen, so ist:

$$\frac{P_1 - P_2}{W_{12}} = \frac{P_2 - P_3}{W_{23}} + \frac{Iw}{4\pi k^2}(\varphi_i - \varphi_a) = \frac{P_3 - P_4}{W_{34}}.$$

Bei den Versuchen von Quincke war $P_1 = P_4$. Dann wird:

$$U_{23} = -\frac{W_{12} + W_{34}}{W_{12} + W_{23} + W_{34}} \cdot \frac{Iw(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi k^2},$$

so dass im Inneren des Röhrentheils (2 3) der Strom dem an seiner Oberflächenschicht und in den Enden (1 2) und (3 4) entgegenläuft; entsprechend den Versuchen von Quincke mit suspendirten festen Theilchen.

Setzt man die bei der Entladung hindurchgegangene Elektricitätsmenge $\int I dt = M$, so wird:

$$\int U_{34}\, dt = \frac{W_{23}}{W_{12} + W_{23} + W_{34}} \cdot \frac{Mw(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi k^2}.$$

Wie bei den Versuchen von Quincke ist also die Verschiebung im Ende (3 4) der entladenen Elektricitätsmenge proportional und nimmt proportional mit dem Widerstand zu.

Bei drei Platinelektroden 2, 5, 3 ergiebt sich direct die Verschiebung H bei gleichen Elektricitätsmengen $H_{25} + H_{53} = H_{23}$.

Bei verschieden weiten Röhrentheilen (2 5) und (5 3) sollten die Fortführungen den vierten Potenzen ihrer Radien R proportional sein; die Versuche gaben in Folge ungleicher Reibungen keine genauere Uebereinstimmung.

Wird in dem Röhrentheil (3 4) durch Einlegen von Glasfäden der Widerstand $W_{(34)}$ vermehrt, so nimmt entsprechend der Formel und Quincke's[1]) Versuchen die übergeführte Flüssigkeitsmenge ab, werden sie in (2 3) eingelegt, so nimmt sie zu.

Ein suspendirtes Theilchen in der Flüssigkeit ladet sich ebenfalls der Flüssigkeit entgegengesetzt. Mit seiner Flüssigkeitshülle zusammen kann es also durch den elektrischen Strom nicht verschoben werden; der Schwerpunkt der ganzen Masse bleibt unverändert; wohl aber kann sich das Theilchen in der Flüssigkeit verschieben, wobei die Bewegung desselben in der Richtung des negativen Stromes zeigt, dass es negativ geladen ist. Indem das verschobene Theilchen in Folge der Leitung der Flüssigkeit bald wieder seinen früheren elektrischen Gegensatz gegen die Flüssigkeit erhält, wandert es bei fortdauerndem Strome weiter. 253

[1]) Quincke, Pogg. Ann. 113, p. 168, 1861*.

ie Geschwindigkeit der Theilchen gegen das Wasser ist bei ihrer rela-
ven Kleinheit der Dichtigkeit, resp. bei gleichem Querschnitt der In-
nsität des Stromes proportional, wie auch Quincke gezeigt hat.

In ähnlicher Weise lassen sich die Gesetze der Strömungs-
tröme ableiten.

Ist die Dichtigkeit der Elektricität in der Flüssigkeit im Abstand
N von der Wand der Röhre gleich ε, die Geschwindigkeit u der Flüssig-
eit an der Wand gleich Null, so ist sie in der Entfernung N nahezu
leich $N.\partial u/\partial N$, und die durch das Flächenelement $ds\,dN$ in der Zeit-
inheit geführte Elektricitätsmenge:

$$\varepsilon \frac{\partial u}{\partial N} N\,ds\,dN.$$

Da $\varepsilon = 1/4\pi . \partial^2\varphi/\partial N^2$ ist, so folgt zunächst bei der Integration
ach N:

$$\int \varepsilon N dN = -\frac{1}{4\pi}\int_0^\infty \frac{\partial^2\varphi}{\partial N^2} N dN = \frac{1}{4\pi}(\varphi_i - \varphi_a)$$

nd die gesammte durch den Querschnitt des Rohres geführte Elektrici-
ätsmenge:

$$M_0 = \frac{1}{4\pi}(\varphi_i - \varphi_a)\int \frac{\partial u}{\partial N} ds = -\frac{PQ}{4\pi k^2 L}(\varphi_i - \varphi_a).$$

wo, wie oben, P, Q, L, k^2 die Druckdifferenz an den Enden, den Quer-
chnitt, die Länge des Rohres und die Reibungsconstante bezeichnen.
Die letzte Formel folgt aus den Entwickelungen von Green, nach dessen
ätzen:

$$\int \frac{\partial u}{\partial N} ds = -\int \Delta^2 u\,dy\,dz = -\frac{PQ}{k^2 L}.$$

Wirkt ausserdem an den Enden des Rohres eine Potentialdifferenz
E, so führt diese durch das Rohr in der Zeiteinheit die Elektricität-
menge:

$$M_1 = \frac{EQ}{wL}$$

Fliesst der Elektricitätsstrom durch das Rohr, so ist Gleichgewicht,
wenn:

$$M_0 + M_1 = 0, \text{ d. h. } E = w\frac{P}{4\pi k^2}(\varphi_i - \varphi_a)$$

st.

Die durch die Strömung erzeugte Potentialdifferenz ist also d
Druckdifferenz an den Enden des Rohres und dem specifischen Wide
stand der Flüssigkeit proportional, aber unabhängig von der Länge u
der Grösse und Gestalt des Querschnittes.

Dieses Resultat stimmt für Thondiaphragmen mit den Versuchen Quincke's über die Diaphragmenströme, wobei die Wand als Nichtleiter anzusehen ist. Bei leitenden Wänden treten selbstverständlich andere Bedingungen ein.

Soweit man den Widerstand und die Reibungsconstante der Flüssigkeiten berechnen kann, folgt aus diesen Versuchen für Kochsalzlösungen:

	$^1/_2$ Proc. NaCl	$^1/_{20}$	$^1/_{40}$	Wasser
$\varphi_i - \varphi_a$	14,56 (?)	2,74	1,98	1,42 bis 0,14

Die Werthe $(\varphi_i - \varphi_a)$ liegen also den aus der Fortführung der Flüssigkeiten durch den Strom berechneten nahe.

Für Röhren, welche dem Poiseuille'schen Gesetz folgen, ergiebt sich die Unabhängigkeit der Potentialdifferenz E von der Länge und dem Querschnitt der Röhre aus den Versuchen von Haga, Clark und Dorn, ebenso die Proportionalität von E mit dem Druck.

Verbindet man zwei Elektroden im Rohr durch eine zweite Leitung, ein Galvanometer, so ergiebt sich in einem cylindrischen Rohr, welches dem Poiseuille'schen Gesetze folgt, die Ausflussmenge $U = {}^1/_2 A \pi r^4$, wo A eine Constante ist. Die mittlere Geschwindigkeit der Flüssigkeit ist also $(u) = {}^1/_2 A r^2$. So ist auch $\partial u / \partial N = 2 A r = 4 (u) / r$; d. h. die durch jeden Querschnitt in der Zeiteinheit fliessende Elektricitätsmenge ist:

$$M_0 = 2 (u) (\varphi_i - \varphi_a),$$

wonach die Intensität des Stromes von den Dimensionen des Rohres unabhängig und nur der mittleren Geschwindigkeit der Flüssigkeit proportional ist.

Bei Röhren, welche dem Poiseuille'schen Gesetze nicht folgen, treten viel complicirtere Verhältnisse ein. Daher können auch bei solchen Röhren die Versuche z. B. von Edlund keine Uebereinstimmung mit der oben entwickelten Theorie zeigen.

Fünftes Capitel.

Continuirliche Erregung von Elektricität und elektrischen Strömen vermittelst der Influenz und dazugehörige Erscheinungen.

---

255 Bereits §. 95 haben wir angeführt, wie man mittelst des Elektrophors ohne neue directe Erregung der Elektricität nur durch Auflegen, Ableiten und Heben des Deckels auf den einmal gepeitschten Kuchen eine, wenn auch durch Zwischenzeiten unterbrochene, so doch lange dauernde Quelle von Elektricität gewinnen könne.

Um eine continuirlichere Elektricitätserregung zu erhalten, könnte man die von Thomson und Righi (Thl. I, §. 175 u. 176) construirten Apparate verwenden, welche indess mehr zur Verstärkung geringer Ladungen für elektrometrische Versuche, als zur Erregung grosser Elektricitätsmengen dienen.

Zur dauernden Erzeugung bedeutender Elektricitätsmengen hat zuerst Belli[1]) das Princip des Duplicators angewendet.

Eine auf eine verticale Axe aufgesetzte Glasscheibe Fig. 50 ist auf der Oberfläche mit drei Stanniolsectoren N beklebt, welche sich indess nicht berühren. Ueber die Scheibe wird ein in zwei Hälften $A A_1$ getheilter Kasten mit doppelten Eisenblechwänden geschoben, dessen innere und äussere Wände durch Harz sorgfältig von einander isolirt sind. Die inneren Wände sind mit zweien mittelst Glasröhren von den äusseren Wänden isolirten Metalldrähten l und l_1 verbunden. Durch kleine Oeffnungen in den oberen Wänden der Hälften des Kastens gehen ebenso isolirte Drähte $p q r$, $p_1 q_1 r_1$ hindurch, welche im Inneren feine Drahtbürsten tragen, die auf der Scheibe schleifen. Die innere Wand der

---

[1]) Belli, Annali delle Scienze del Regno Lomb. Venet. 1831, p. 11*. Corso elementare di fisica sperimentale 3, p. 436, 1831*.

Hälfte A wird sehr schwach positiv geladen (z. B. durch eine in der nassen Hand gehaltene und an Stab l gebrachte Silbermünze). Sind die Armaturen N durch den Draht $p\,q\,r$ im Kasten A mit der Erde verbunden, so laden sie sich durch Vertheilung negativ. Gelangen sie an die Bürste des Drahtes $p_1\,q_1\,r_1$, welcher vorläufig mit der inneren Wand der Hälfte A_1 verbunden ist, so ladet sich dieselbe ebenfalls negativ und zwar bei längerem Drehen stärker als die innere Wand von A positiv geladen ist. Ist die Ladung genügend gross, so werden die Verbindungen umgekehrt; so dass die Belegungen N mit der Erde verbunden sind, wenn sie sich in der Hälfte A_1 befinden, und mit der inneren Wand

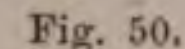
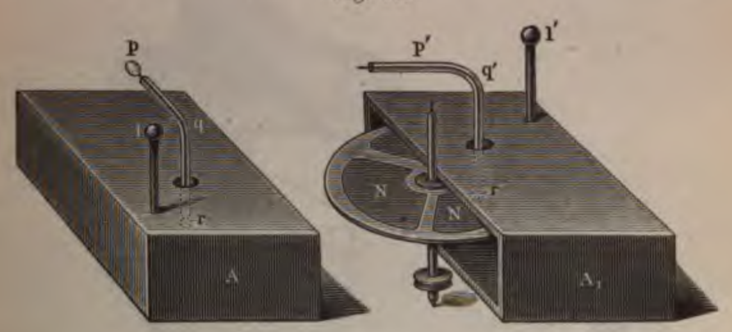


Fig. 50.



von A, wenn sie in letztere Hälfte übergehen. Dadurch ladet sich dieselbe allmählich stärker positiv. Dieser Wechsel der Verbindungen wird wiederholt bis zur genügend starken Ladung der inneren Wände von A, A_1 vorgenommen. Dann werden beide inneren Wände isolirt und der eine Draht, z. B. $p_1\,q_1\,r_1$, mit der Erde, der andere, $p\,q\,r$, mit dem zu elektrisirenden Körper verbunden.

Die negative Elektricität, welche beim Verweilen in der Hälfte A_1 in den durch $p_1\,q_1\,r_1$ mit der Erde verbundenen Belegungen N influenzirt wird, wird beim Uebergang derselben in die Hälfte A auf Draht $p\,q\,r$ und die damit verbundenen Körper übertragen. Bei umgekehrter Verbindung des Körpers mit $p_1\,q_1\,r_1$ und von $p\,q\,r$ mit der Erde wird derselbe positiv geladen.

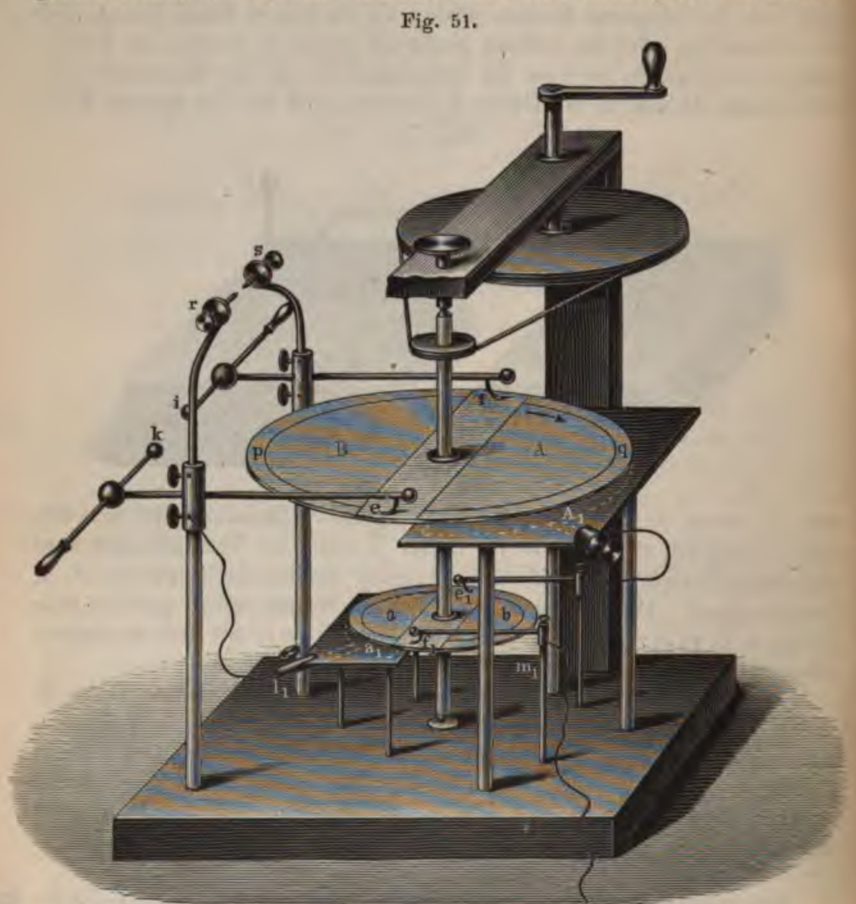
Eine praktischere Construction, bei welcher die Maschine ohne vor- 256
herige Umänderungen der Leitung sich selbst anregt, ist im Jahre 1865 von Töpler[1]) ausgeführt worden.

Töpler's Maschine, Fig. 51 (a. f. S.), besteht aus einer um eine verticale Axe durch einen Schnurlauf etwa 15 bis 18 Mal in der Minute umlaufende Glasscheibe, welche oberhalb mit zwei halbkreisförmigen 5 bis 6 cm breiten Streifen p und q, gerade unter den Streifen mit zwei

[1]) Töpler, Pogg. Ann. 125, p. 469, 1865*.

grossen Sectoren *A* und *B* von Stanniol beklebt ist, die mit den Streifen einzeln verbunden sind. Auf den Streifen auf der Glasplatte schleifen zwei Federn oder Büschel von sehr feinem Draht *e*, *f*, welche mit zwei auf Glasfüssen stehenden Auffangestäben verbunden sind, in deren Enden zwei ebenfalls in Kugeln *i* und *k* endende Metallstäbe mit Ebonitgriffen verschoben werden. Auf die Stäbe sind noch zwei Metallhalter

Fig. 51.



aufgesetzt, in denen zwei Metallspitzen *r* und *s* in verschiedenen Entfernungen einander gegenübergestellt werden können. Unter die eine Hälfte der Glasscheibe wird eine z. B. positiv elektrisirte Metallplatte A_1 gebracht.

Die positive Elektricität dieser Platte vertheilt durch Influenz die Elektricität in der darüber befindlichen Stanniolbelegung *Aq*, welche gerade die Feder *f* berühre; die negative Elektricität sammelt sich in der

Belegung selbst an, während die positive durch f der Spitze s und Kugel i zuströmt. Wird die Glasscheibe im Sinne des Pfeiles gedreht, so dass der Stanniolstreifen q die Feder e erreicht, so geht die negative Elektricität desselben bei fortgesetzter Drehung zum Theil auf e, k und r über. Zugleich kommt aber Streifen p mit f in Contact und ladet sich positiv, die Influenz durch die elektrisirte Platte A_1 vermehrt dann diese Ladung u. s. f., so dass sich dieselbe bis zur Funkenentladung zwischen i und k steigert. Stehen i und k zu weit von einander, so wird die Ladung so gross, dass elektrische Ausgleichungen im Apparat, namentlich zwischen den Sectoren und der elektrisirten Platte A_1 eintreten und so den Apparat unwirksam machen. Dies wird wesentlich vermieden, wenn an Stelle von A_1 eine auf der Unterseite mit Stanniol belegte, oberhalb lackirte Glasplatte genommen wird und die Spitzen r und s einander so weit genähert werden, dass bei zu grosser Ladung die Entladung zwischen ihnen übergeht.

Da die elektrische Dichtigkeit, wenn die Scheibe ruht, schnell ab- 257
nimmt, und die Maschine unthätig wird, vereint Töpler zwei Maschinen zu einer, indem er auf derselben Axe unter der beschriebenen Scheibe noch eine zweite ähnlich vorgerichtete, aber kleinere anbringt, auf der die Federn e_1 und f_1 schleifen, von denen e_1 durch eine Klemmschraube mit A_1, f_1 mit der Erde communicirt. Eine der Platte A_1 ganz ähnliche Platte a_1 steht durch eine Klemmschraube l_1 mit dem Leitungssystem ekr in Verbindung. Wird zuerst Platte A_1 positiv geladen, während A von f, a von f_1 berührt wird, und die Axe in Rotation versetzt, so ladet sich Platte a_1 negativ, die negative influenzirte Elektricität von Platte a geht auf f_1 über, die positive beim Herantreten von a auf e_1 und zum Theil auf Platte A_1 u. s. f., so dass A_1 immer stärker geladen und ebenso die Potentialdifferenz auf den Leitersystemen fis und ekr immer grösser wird. Ein Theil der Elektricität von a bleibt freilich in a und wird bei weiterer Drehung durch f und m_2 zur Erde abgeleitet.

Häufig genügt schon die Reibung an der Luft oder den Contactfedern, um der einen Scheibe so viel Elektricität zu ertheilen, dass durch diese Verstärkung die Maschine zum Maximum der Wirkung gelangt.

Ein anderes Multiplicationsverfahren zur Erzielung grösserer Elek- 258
tricitätsmengen ist im Princip bereits von Volta[1]) angegeben worden. Man soll den Kuchen eines Elektrophors reiben, mit dem Deckel den Kuchen eines zweiten elektrisiren, mit dessen Deckel den des ersten stärker laden u. s. f.

---

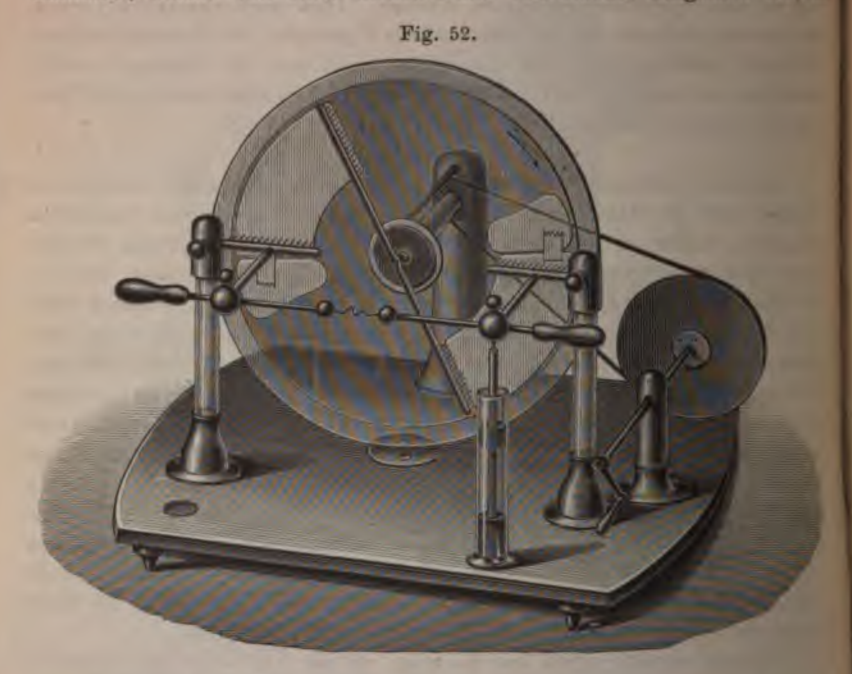
[1]) Volta, Collezione delle opere [1] 1, p. 118*. Firenze 1816*. Riess, Reibungselektr. 1, p. 293*.

Dieses Verfahren zur Vermehrung der Quantität der Elektricität ist in völlig abgeänderter Form von W. Holtz zur Construction kräftiger wirkender Maschinen benutzt worden, welche mit dem Namen Holtz'sche Maschinen, Influenzmaschinen, Elektromaschinen [1]), Elektrophormaschinen [2]) bezeichnet worden sind.

259 Die eine Maschine dieser Art (die Holtz'sche [3]) Influenzmaschine erster Art) hat im Wesentlichen die folgende Einrichtung [4]):

Auf eine durch einen Schnurlauf in schnelle Rotation versetzbare Stahlaxe, welche von einer dicken Hülle von Ebonit umgeben ist, ist

Fig. 52.



eine beiderseits lackirte Scheibe von dünnem Glase aufgesetzt. Hinter derselben ist zwischen Ebonithaltern eine zum Durchlassen der Axe in der Mitte durchbrochene zweite Scheibe fest aufgestellt, welche an zwei im horizontalen Durchmesser gegenüberliegenden Stellen von ovalen

---

[1]) Poggendorff, Berl. Monatsber. 1870, p. 275*. Pogg. Ann. **141**, p. 161, 1870*. — [2]) Ob man die Influenzmaschine Elektrophormaschine, die Belegungen „Kuchen" nennen will, hängt selbstverständlich ganz davon ab, wie weit man den Begriff des Elektrophors ausdehnen will; vgl. Riess, Berl. Monatsber. 1869, 861*; Abh. II, p. 82*; Pogg. Ann. **140**, p. 276, 1870*. — [3]) Holtz, Pogg. Ann. **126**, p. 157*; **127**, p. 320, 1865*; **130**, p. 287, 1867* (mit mehreren ... ben). — [4]) Nach einer Construction von Stöh...



gegen die Axe sich verengenden Löchern durchsetzt ist. Auf diese Scheibe sind auf der der drehbaren Scheibe abgekehrten Hinterseite die Belegungen, Papiersectoren mit einem Centriwinkel von etwa 60° geklebt. Sie sind in Verbindung mit schmalen, neben den Löchern ihnen gegenüber auf die Vorderseite der Scheibe geklebten Papierstreifen, die zugleich zwei zu einer oder mehreren Spitzen oder einer Schneide zugeschärfte dünne, gegen die drehbare Scheibe vorgebogene Metallbleche tragen. Die hintere Scheibe steht in einem Schlitz in einer Ebonitplatte, welche durch eine Schraube näher oder ferner an die drehbare Scheibe gerückt werden kann. Oberhalb der Drehungsaxe der beweglichen Scheibe hängt sie in einem Schlitz in einem Ebonitstab, mit dem sie ebenfalls verschoben werden kann. An beiden Seiten wird sie durch Ebonitknöpfe gehalten. Vor der drehbaren Scheibe, gegenüber den horizontalliegenden Streifen, befinden sich zwei Aufsauger, Metallkämme, die an Metallstäben mit durchbohrten Metallkugeln befestigt sind. Diese Stäbe stehen auf sorgfältig lackirten Glasstäben mit Ebonitfassungen, welche sich auf ihren Lagern verschieben lassen. Durch die durchbohrten Kugeln gehen zwei conaxiale mit Ebonitgriffen versehene Metallstäbe, auf deren einander zugekehrten Seiten verschiedene Elektroden, aufgeschliffene Metallkugeln, Platten u. s. f. aufgesetzt werden können. Da die Entladung nach aussen am leichtesten an den Stangen dieser Conductoren an ihrer Austrittsstelle aus den Ebonithaltern [1]) eintritt, werden dieselben daselbst zweckmässig halbkugelförmig ausgehöhlt. Alle Fassungen bestehen möglichst aus Ebonit, der sorgfältigst lackirt wird um die Bildung von Schwefelsäure auf seiner Oberfläche durch den Sauerstoff (resp. das bei dem Spiel der Maschine erzeugte Ozon oder die Salpetersäure) der Luft zu vermeiden.

Ausserdem ist an der festen Axe der drehbaren Scheibe ein der letzteren paralleler Metallstab, der Querstab oder Hülfsconductor oder schräge Conductor, befestigt, welcher sich um seinen Halbirungspunkt drehen lässt. Derselbe kann auch an einem besonderen, auf dem Gestell der Maschine zwischen den Auffängern aufgestellten Metallbügel angebracht sein. Er ist mit Metallspitzen („neutralen Kämmen") auf der der drehbaren Scheibe zugekehrten Seite versehen und wird so eingestellt, dass seine Axe etwa den von den Löchern abgekehrten Kanten der Papiersectoren der festen Scheibe gegenübersteht. Unter die Auffänger kann man zwei Leydener Flaschen stellen, deren Drähte in Löcher der Auffänger passen und deren äussere Belegungen durch einen unterhalb liegenden Stanniolstreifen verbunden sind, so dass sie nach Art der Cascadenbatterien wirken. (In der Figur ist nur eine derselben gezeichnet.

Man kann diese Flaschen auch zunächst, statt mit einem inneren

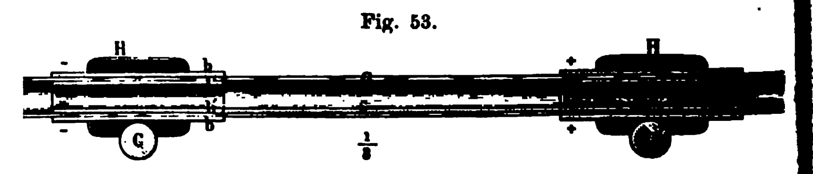
---

1) Holtz, Pogg. Ann. **156**, p. 627, 1875*.

tungsdraht, nur mit Glasröhren versehen, auf welche die Cond-
en sich stützen. Senkt man durch verticale Löcher in den Kugel
Conductoren oben Metallkugeln tragende Metallstäbe bis auf den
len der Flaschen, so werden letztere dadurch mit ihnen ver-
nden.

An Stelle dieses Flaschensystemes hat Holtz eine beiderseits offene
sröhre G, Fig. 53, von etwa 1 cm Durchmesser nahe an ihren Enden

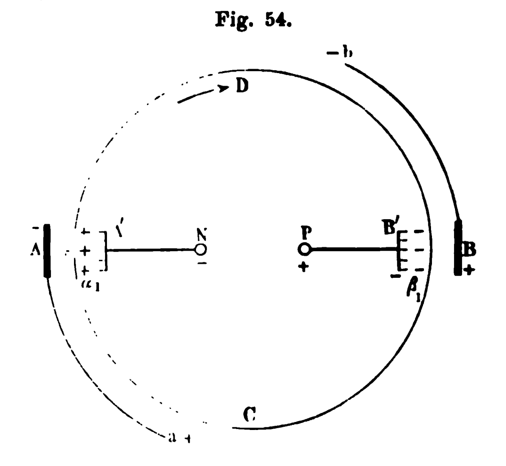
Fig. 53.



ien und aussen mit Stanniolringen $b\,b$ und $b_1\,b_1$ belegt und daselbst
t Holzfassungen $H\,H$ bedeckt, welche sich auf die Zuleiter an den
ektroden $C\,C_1$ auflegen. Die inneren Belegungen sind durch schmale
nniolstreifen S verbunden.

Das Spiel der Maschine lässt sich übersehen, wenn man nach Ber-
n [1]) die drehbare Scheibe als einen Cylinder (Fig. 54) darstellt, den
aussen die Papierbelege A und B mit ihren Spitzen a und b, innen die Aufsauger A' und B' mit ihren Kugeln P und N gegenüberstehen.

Fig. 54.



Wir wollen zuerst annehmen, die Papierbelege seien schmale Streifen und der abgeleitete Querstab sei von der Scheibe entfernt. Die Kugeln N und P seien in Contact. Der Belegung A werde durch Berührung mit Katzen-
l oder einem geriebenen Ebonitstab negative Elektricität zuertheilt [2]).
s Vorderfläche der rotirenden Scheibe wollen wir die dem Experimen-

[1]) Bertin, Ann. de Chim. et Phys. [4] 13, p. 191*. — [2]) Will man die
legung positiv laden, so dient dazu eine Platte oder ein Stab von Ebonit, Glas,
rcellan, Glimmer, welche mit einem mit Leder bekleideten amalgamirten
d abgeleiteten Holzstreifen gerieben stark positiv elektrisch werden (Pog-
ndorff, Pogg. Ann. 154, p. 643, 1870*.

tator und den Aufsaugern zugekehrte, als Hinterfläche die der festen Scheibe mit den Belegungen zugekehrte Seite bezeichnen.

Dann wird zunächst durch Influenz die Scheibe dielektrisch polarisirt, so dass ihre Molecüle die positiven Pole A zu, die negativen A abkehren. Zugleich strömt durch Influenz auf den Kamm A' auf die ihm zugekehrte Vorderfläche der Scheibe bei α_1 positive Elektricität über, welche diese Polarisation befördert. Kugel N ladet sich dadurch negativ. Event. geht, wenn N und P in Contact sind, die negative Elektricität bis zum Kamm B' und begiebt sich von da zum Theil auf die Vorderfläche der drehbaren Scheibe bei β_1, wodurch einerseits ihre Molecüle daselbst ihre positiven Pole der Vorderfläche, ihre negativen der Hinterfläche zukehren, andererseits die Belegung B influenzirt wird, so dass sie an der B' gegenüberliegenden Stelle positiv, an den ferneren Stellen, namentlich an der Spitze b, negativ elektrisch wird. Dreht sich die Scheibe im Sinne des Pfeils von A über D nach B, so langt zunächst die bei α_1 mit freier positiver Elektricität geladene Vorderfläche, ebenso die daselbst durch die Polarität der Molecüle positive Hinterfläche gegenüber der negativen Spitze b an. Durch Influenz auf dieselbe geht die negative Elektricität von ihr auf die Hinterfläche der Scheibe über, die Belegung B ladet sich stärker positiv, als vorher. Durch ihre Influenz wird nun wiederum in Kamm B' negative Elektricität influenzirt, welche auf die Scheibe bei β_1 übergeht, die selbst noch stärker dielektrisch polarisirt wird, während die positive von A kommende Elektricität der Vorderfläche diesen Uebergang befördert, resp. auf den Kamm B' übertritt. Bei weiterer Drehung der Scheibe gelangen von β_1 aus die negativen Stellen der Vorder- und Hinterfläche nach A, die negative Elektricität beider bedingt ein Ausströmen von positiver Elektricität von der Spitze a auf die Hinterfläche der Scheibe, die dadurch daselbst ihre negative Ladung in eine positive umkehrt; die Belegung A selbst wird noch stärker negativ geladen u. s. f. Ist die Ladung der Belegungen A und B auf eine gewisse Höhe gestiegen, so ist die Dichtigkeit der aus A' nach N strömenden negativen, aus B' nach P strömenden positiven Elektricität so gross, dass man die Kugeln N und P von einander trennen kann und die Elektricitäten daselbst sich in einem Funkenstrom ausgleichen, der ihren Uebergang vermittelt. Bald stellt sich eine constante Vertheilung der Ladungen ein. — Da die positive Elektricität der Scheibe auf die Spitze b schon aus der Ferne influenzirend einwirkt, ladet sich die Hinterfläche schon in einiger Entfernung von b negativ und umgekehrt von Spitze a positiv. Ebenso strömt aus dem Kamm B' der von D kommenden positiven Elektricität auf der Vorderfläche schon auf eine gewisse Entfernung die negative Elektricität entgegen und aus A' positive Elektricität der von C kommenden negativen Elektricität der Scheibe. Entsprechend den auch sonst auftretenden Unterschieden in den Lichterscheinungen an negativen und positiven Spitzen erscheinen am Kamm A' mehr oder weniger weit gegen C sich ausbreitende blaue Lichtbüschel,

am Kamm *B* nur ein blaues, auf einen engern Raum beschrä
Leuchten [1]).

1 Nach der oben gegebenen Erklärung dürfen nur die Spitzen *a*
b die rotirende Scheibe berühren, nicht aber die Papierbelege *A* un
Ersetzt man daher die Oeffnungen in der feststehenden Scheibe d
schmale diametral gerichtete Schlitze, klebt die Belege neben diese
auf die der rotirenden Scheibe abgekehrte Seite, und lässt durch
Schlitze nur die Spitzen *a* und *b* gegen erstere herantreten, so fun
nirt die Maschine, nicht aber, wenn die Belege auf der Vorderseite,
Spitzen auf der Hinterseite der festen Scheibe liegen. Indess ist
Anwendung von derartigen Scheiben mit schmalen Schlitzen statt
Fenster nicht zweckmässig, da die Maschinen schwächer wirken, w
scheinlich, weil sich die durch die Entladungen gebildete Untersalpe
säure u. s. f. nicht entfernen kann und die Elektricität ableitet [2]).

Wendet man statt der Papierbelege Belege aus einem schlecht
Leiter an, so wirkt die Maschine nicht, da dann die in den Spitzen
fluenzirten Elektricitäten aus ihnen ausströmen, die entgegengesetz
Elektricitäten nicht von den Spitzen auf die Belegungen übergehen. l
ten die Belege zu gut, sind sie z. B. von Metall, so tritt ihre urspr
liche Ladung in zu grosser Schnelligkeit zu den an ihnen befindlic
Spitzen über und von da direct auf die rotirende Scheibe. Hierdu
wird die Wirkung der Maschine vermindert. Deshalb ist ein Körper
mittlerer Leitungsfähigkeit, wie Papier, der geeignetste; aus demsel
Grunde leistet eine etwas stumpfere Spitze an den Belegungen bes
Dienste, als eine oder mehrere scharf zugespitzte [3]).

Bringt man die Papierbelege nur auf zwei schmalen getrenn
Glasstreifen an, so wirkt die Maschine auch, versagt aber leicht, da

[1]) Wir weichen hier von den theoretischen Ausführungen von P. Ri
(Berl. Monatsber. 1867, p. 194*; Pogg. Ann. **131**, p. 226*; Abh. **2**, p. 30*;
Berl. Monatsber. 1873, p. 765*; Pogg. Ann. **153**, p. 534, 1873*; Abh. **2**, p.
Eine ähnliche Theorie der Holtz'schen Maschine s. auch Righi, Mém
Bologna [3] 6, p 87, 1875*) mit denen im Allgemeinen die obigen Betrach
gen übereinstimmen, ganz entsprechend dem §. 101 in einzelnen Punkten
Nach Riess würde durch Doppelinfluenz durch die negative Belegung *A*
die Scheibe und den Kamm, die Scheibe zunächst auf der Vorderfläche
sitiv, dann namentlich durch die Influenz dieser Ladung, weniger durch
der Belegung, in der Mitte negativ, auf der Hinterfläche positiv elektri
Während auf der Vorderfläche bei α_1 der Process wie beschrieben verliefe, w
bei der Drehung die Spitze *b* die positive Elektricität der Hinterfläche aufsa
und dadurch Belegung *B* laden. Da indess die Hinterfläche bei α_1 nur durch
dielektrische Polarisation der Molecüle des Glases positiv geladen ist, also k
freie positive Elektricität enthält, wenn nicht nach sehr lange dauernder
wirkung durch Leitung im Glase eine solche Ladung eintritt, so werden wir
nehmen müssen, dass von der Spitze *b* zunächst nur durch die Influenz der
tiven Elektricität der Vorderfläche bei *D* die negative Elektricität auf
Hinterfläche übergeht, welche dann bis zur Spitze *a* gelangt. — [2]) Vgl. Hem
Compt. rend. **62**, p. 58, 1866*. — [3]) Poggendorff, Berl. Monatsber. 1869*; P
Ann. **139**, p. 158*.

von der rotirenden Scheibe die Elektricität in die Luft zerstreut [1]). — Sind die Papierbelege, wie bei der beschriebenen Maschine, auf einer kreisrunden Glasplatte befestigt, so wird dieselbe auf der der rotirenden Scheibe zugekehrten Seite durch Influenz an den Stellen, wo erstere ihr mit positiver oder negativer Ladung gegenübersteht, resp. negativ oder positiv elektrisch, wodurch in Folge der Anziehung der Elektricitäten der rotirenden Scheibe die Verluste vermieden werden.

Eine Vergleichung der Maschinen mit leitenden rotirenden Sectoren (Töpler) und rotirenden Nichtleitern (Holtz) zeigt nach Töpler [2]), dass die ersteren sehr leicht Selbstentladung zeigen, auch discontinuirliche Ströme liefern und eine begrenzte Schlagweite besitzen, dagegen gegen Lufteinflüsse sehr wenig empfindlich sind, während diese Einflüsse auf die Erregung von Apparaten mit rotirenden Nichtleitern von grossem Einflusse sind, die letzteren aber die erstgenannten Uebelstände nicht in gleichem Maasse zeigen [3]). 262

Bedecken der ganzen Influenzmaschine mit einem Glaskasten mit einem doppelten Blechboden, der von unten geheizt werden kann, Trocknen der Luft unter dem Kasten mittelst Phosphorsäureanhydrid oder englischer Schwefelsäure erhält die Maschine gewöhnlich in Thätigkeit. Um das Ozon und die salpetrige Säure zu entfernen, setzt man unter den Glaskasten Schalen mit Leinöl (nicht Terpentinöl, wodurch die Lackschichten erweicht werden können). Sind die Scheiben der Maschinen mit Staub bedeckt, so werden sie mit Wasser abgewaschen und getrocknet. Mit Schellack überzogene Scheiben müssen von Zeit zu Zeit neu lackirt werden, da der Ueberzug durch die Funken und Büschel an den Elektroden corrodirt wird. 263

Wird der Abstand der Kugeln P und N zu gross, so hört häufig die Maschine vorübergehend auf zu functioniren, dann tritt eine Umkehrung ihrer Polarität ein, wie man an der Lichterscheinung an den Kämmen deutlich erkennen kann. Der Grund ist, dass sich dabei allmählich das Leitersystem $A'N$ so stark negativ, das System $B'P$ so stark positiv ladet, dass die z. B. von D kommenden Theile der Vorderseite der Scheibe positiv bleiben, wenn sie beim Kamm B' vorbeigehen. Gelangen sie dann vor die Spitze a, so wirkt die Influenz dieser positiven Elektrisirung der negativen auf der Hinterfläche entgegen; Spitze a strömt nicht mehr positive, sondern negative Elektricität aus, wo- 264

---

1) Riess, Abh. 2, p. 45*. — 2) Töpler, Pogg. Ann. 127, p. 117, 1866*. — 3) Nach Carl (Carl. Rep. 5, p. 279, 375, 1869*) konnte bei 200 Versuchen an 73 Tagen eine Holtz'sche Maschine 123 Mal ohne vorherige Drehung, 74 Mal mit vorheriger Drehung, 3 Mal nicht erregt werden. Die Funkenlänge betrug 14 Mal zwischen 0 bis 4,5 cm, 41 Mal zwischen 5 und 9,1 cm, 145 Mal 10 cm und mehr. Dabei war der Einfluss der Luftfeuchtigkeit augenscheinlich.

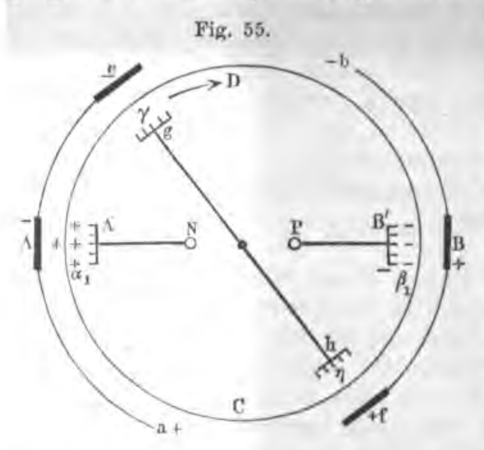
urch Belegung A unelektrisch oder positiv geladen wird. Gelangt fer er die bei a negativ geladene Stelle der Hinterfläche der Scheibe zur pitze b, so wird wiederum durch Aufsaugung derselben die Belegung ' negativ statt positiv, und so hört die Maschine auf zu wirken oder ehrt ihre Polarität um.

Die Umkehrungen treten in regelmässigeren Intervallen ein, wenn ıan die beiden Conductoren N und P mit den beiden Belegungen einer eydener Flasche, eines Condensators oder mit den inneren Belegungen weier ausserhalb verbundener Flaschen verbindet[1]).

Je grösser die Belegungen A und B sind, je mehr Elektricität sie ıthalten, desto schwieriger muss bei einem gegebenen Abstand zwischen ' und P diese Umkehrung eintreten, so also, wenn dieselben statt eniger Grade von A gegen D und B gegen C einen Sector von etwa 0° umfassen. Dann kann es kommen, dass die Maschine nur unthätig ird und durch die Zerstreuung der überschüssigen Elektricitäten von ' und P aus in die Luft wieder im früheren Sinne sich selbst erregt.

Die erwähnten Uebelstände werden vermieden, wenn man die Be- gungen auf der den Spitzen abgekehrten Seite auf etwa 60° ausdehnt und letzteren gegenüber vor der Vorderfläche der Scheibe den ihr parallel und diametral gestellten, conaxial zur Scheibe drehbaren Querconductor[2]) befestigt, welcher an seinen der Scheibe zugekehrten Enden mit den neutralen Kämmen versehen ist.

Fig. 55.



Der Uebersicht halber wollen wir annehmen, wie es in der That bei früheren Maschinen üblich war, dass vor den Kämmen des Querstabes g, h (Fig. 55) besonere Belegungen e, f auf der festen Scheibe angebracht seien, die durch eiter, schmale Papierstreifen u. s. f. mit den vor den Conductorenımmen befindlichen Belegungen A, B verbunden sind. Sind die Begungen A und e negativ, so geht zunächst bei der Belegung e und ıter dem Kamm g die positive Ladung der Vorderfläche der Scheibe

---

[1]) Rossetti, N. Cimento [2] 11, p. 5, 1874*. — [2]) Der Hülfsconductor ist ıch Anwendung zweier diametraler Hülfskämme durch Holtz (Pogg. Ann. 27, p. 323, 1865*) zuerst von Poggendorff (Berl. Monatsber. Febr. 1867*) ınutzt worden.



z ebenso vor sich, wie früher, ebenso der Process vor der Spitze nd dem Kamme B'. Ist aber hierbei der von $A'N$ isolirte Con- ;or PB' so stark positiv geladen, dass nicht mehr positive Elek- ität von der Scheibe auf ihn übergeht, so gelangt letztere bis an Kamm h des Querstabes, wo sie sich mit der von g kommenden ıtiven ausgleichen kann. Dadurch wird verhindert, dass diese posi- Elektricität bis zur Spitze a und Kamm A' kommt und so die La- g umgekehrt wird. Auch die Kämme A' und B' der nicht verbun- ən Conductoren $A'N$ und $B'P$ nehmen an der Ladung der Scheibe il, indess in geringerem Grade als die Kämme g und h des Quersta- da in ihnen stets freie Elektricitäten zurückbleiben, welche der Ver- lung der Elektricitäten in ihnen durch die Belegungen und den ergang der betreffenden Elektricität auf die Vorderfläche der Scheibe ;egenwirken. Wenn daher die einzelnen Stellen der Vorderfläche Scheibe beim Vorübergang bei dem Kamm A' und bei getrennten ductoren $A'N$ und PB' bereits positiv geladen sind, so kann sich e Ladung beim Vorübergang bei Kamm g noch so weit steigern, schon bei α_1, wenn die Conductoren $A'N$ und PB' allein, aber mit ınder verbunden verwendet worden wären, sonst aber die Abstände Kämme und Belegungen von der beweglichen Scheibe bei α_1 und γ, ebenso bei β_1 und η die gleichen wären.

Das Verhältniss ist ganz dasselbe, wie wenn ein Körper, der einer rachen Influenz ausgesetzt gewesen ist, nunmehr einer stärkeren ıenz im gleichen Sinne unterworfen wird, durch die er auch stärker den wird [1]).

Somit erscheinen in diesem Fall die gleichen Lichterscheinungen len beiden, je den verbundenen Belegungen A und e, sowie B und f ənüberstehenden Kämmen A' und g, sowie B' und h. Sind die Con- ;oren $A'N$ und PB' mit einander verbunden, so ladet sich gleich vor ın die Scheibe bis zum Maximum.

Liegen dann die Belegungen e und f etwas weiter von ihr ab oder Kämme g und h etwas näher daran, so kann, indem Kamm g von positiven Elektricität der Vorderfläche der Scheibe stärker influenzirt l, als von der negativen Belegung e und ebenso Kamm h von der gegenüberstehenden negativen Vorderfläche stärker als von der po- ren Belegung f, aus g negative, aus h positive Elektricität auf die eibe übertreten und so ihre Ladung schwächen. Dann sind die Licht- heinungen von den Kämmen A' und g einander entgegengesetzt, nso von B' und h [2]).

---

1) Riess, Berl. Monatsber. 1870, p. 1*. Poggendorff, Berl. Monatsber.), p. 275*; Pogg. Ann. 141, p. 161, 1870*. — 2) Vgl. hierüber Riess, Berl. ıatsber. 1870, p. 1*. Die oben gegebenen Erklärungen weichen an den be- ; §. 261 erwähnten Punkten von denen von Riess ab. — Bei einer ande- aber weniger empfehlenswerthen Construction von Holtz (Pogg. Ann. 136, 171*) werden ausser den, kleinen Belegungen gegenüberstehenden Con-

Lässt man die Belegungen A und B fort, so dass nur die Belegun-
e und f direct durch Leiter mit den Spitzen b und a verbunden
l, so wirkt die Maschine ebenfalls; da hierbei indess nur von der Vor-
fläche der rotirenden Scheibe Elektricität auf die Conductorenkämme
und B' übergeht, die Influenz der Belegungen A und B aber fortfällt,
st die Wirkung schwächer.

Mittelst des Querstabes kann man bei einer Maschine, welche z. B.
e denselben zwischen den Kugeln N und P der Conductoren 7 cm
ge Funken giebt, unter Anwendung der vier Belegungen A, B, e, f
Funkenlänge auf 16 cm, unter Benutzung der Belegungen e und f
in auf 14,5 cm steigern [1]).

Die Ausgleichungen der Elektricitäten im Querstab kann man direct
hweisen, wenn man ihn in der Mitte unterbricht und daselbst eine
cuirte Entladungsröhre einschaltet [2]). Die Lichterscheinungen in der-
en geben die Richtung des Stromes an, welche nach den oben an-
ebenen Regeln wechselt.

Ebenso wie bei direct verbundenen Conductoren ist auch bei Ein-
ltung einer Entladungsröhre zwischen ihnen der Querstab überflüssig,
zur Entladung in derselben nur ein geringes Potential erforderlich ist [3]).

Zu nahe darf man die Kämme des Querconductors nicht an die
ductorkämme bringen, da sie sonst den Conductoren durch Spitzen-
kungen Elektricität entziehen. Man kann dies nachweisen, indem
n den Querstab isolirt und eine der Elektroden ableitet. Der Quer-
) ladet sich dann bei zu grosser Nähe mit der Elektricität der nicht
eleiteten Elektrode [4]).

Mit wachsender Funkenlänge zwischen N und P muss deshalb der
nkel zwischen den Conductoren und dem Querstab vergrössert werden.
gt die Funkenstrecke näher an dem positiven Elektrodenhalter, so
n man den Querstab den Elektroden mehr nähern, als im gegenthei-

---

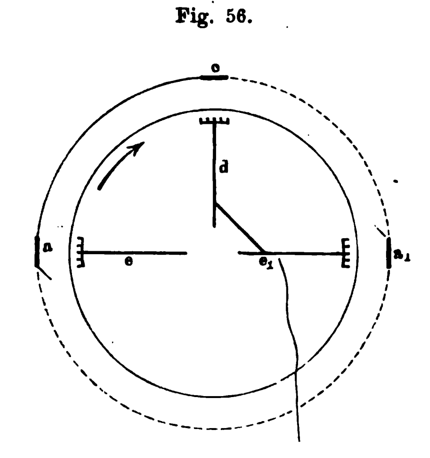
:oren, noch deren zwei andere, im Winkel von je 90° gegen die ersten ge-
ite, ebenfalls mit Kämmen versehene Hülfsconductoren der Scheibe gegen-
rgestellt, von denen ein jeder mit dem ihm in der Richtung der Drehung
Scheibe folgenden Conductor verbunden ist. An den Hülfsconductoren wir-
hier namentlich die auf der festen Scheibe allmählich sich herstellenden
ungen influenzirend.

[1]) Riess, Berl. Monatsber. 1870, p. 1*; Pogg. Ann. 136, p. 171*. — [2]) Pog-
dorff, Berl. Monatsber 1870, p. 275*; Pogg. Ann. 141, p. 161, 1870*. —
'eber die Vorgänge, wenn man eine Influenzmaschine ohne oder mit Hülfs-
luctor, im letzteren Falle mit oder ohne grosse Papierbelege, sei es durch
dene Flaschen ladet, die mit den Elektroden verbunden sind, sei es durch
Strom einer anderen Maschine, auch bei Vertauschung der diametralen Elek-
en mit dem Hülfsconductor; siehe die ausführliche Abhandlung von Pog-
dorff, Berl. Monatsber. 1870, p. 275*; Pogg. Ann. 141, p. 161, 1870*. —
iess, Berl. Monatsber. 1876, p. 234*; Abh. 2, p. 61*; Pogg. Ann. 160,
86, 1876*.

ligen Falle, wohl weil in diesem Falle die negative Elektricität, die sich wesentlich zuerst entladet, eine geringere Dichtigkeit erhält[1]).

Eine andere Art, das Umschlagen der Maschine zu verhindern, ist 269
von Riess[2]) angegeben worden. Er bringt an derselben, Fig. 56, drei Belegungen a und a_1 und c, je im Abstand von 90° an, von denen a und c mit einander verbunden sind, und drei Conductoren e, e_1 und d mit Kämmen an denselben, von denen d und e_1 verbunden und zur Erde abgeleitet sind. — a sei positiv, a_1 negativ geladen. Ist der Conductor e zu stark geladen, so dass sich die zwischen e und a hindurchgehende Scheibe nicht mehr negativ ladet, so wirkt der Hülfsconductor mit dem Kamm d ganz ebenso, wie der Querstab der Holtz'chen Maschine und vermittelt von Neuem eine normale Elektrisirung der Scheibe. Die Verbindung von e_1 mit der Erde bedingt zugleich eine stärkere Ladung des Kammes und der gegenüberliegenden Scheibentheile durch die Influenz von a_1; indess kann die ungleiche Vertheilung der Elektricitäten auf beiden Conductoren in Folge ihrer ungleichen Ausdehnung zuweilen störend wirken.

Fig. 56.



Würde man an der festen Scheibe vier Belege mit nach der- 270
selben Seite gerichteten Spitzen im Abstand von je 90° anbringen, vor jeder an der rotirenden Scheibe einen Conductor mit Spitzenkamm befestigen, die diametral gegenüberstehenden Conductoren unter einander und je mit einer Kugelelektrode verbinden, so erhielte man die doppelte Elektricitätsmenge, wie vorher, da nunmehr auch die Zahl der Erregerstellen die doppelte ist[3]).

Statt durch Erregung der Belegungen kann man die Influenz- 271
maschine erster Art auch durch Verbindung der getrennten Conductoren mit den beiden Belegungen einer geladenen Leydener Flasche oder den

1) Poggendorff, l. c. — 2) Riess, Pogg. Ann. 140, p. 168, 1870*; Abh. 2, p. 69. Eine Beschreibung einer solchen Maschine Riess, Berl. Monatsber. 1874, p. 196*; Abh. 2, p. 73*. — 3) Poggendorff, Berl. 1869*; Pogg. Ann. 139, p. 158*.

entgegengesetzt geladenen inneren Belegungen zweier aussen verbundener Flaschen erregen, wenn man dabei die Scheibe in Drehung versetzt[1].

Besitzt die Maschine keinen diametralen Hülfsconductor, so zeigen die Kämme durch ihre Lichterscheinung die Ausströmung der ihnen zuertheilten Elektricitäten; die Flaschen entladen sich vollständig; dann aber laden sie sich wieder im entgegengesetzten Sinn u. s. f. Schaltet man eine Geissler'sche Röhre oder ein Galvanometer zwischen den Belegungen der Flaschen und den Kämmen ein, so kann man die abwechselnde Richtung der Ströme zwischen denselben nachweisen.

Bei dem diametralen Conductor dauert dagegen das Ausströmen der Elektricitäten der Flaschen aus den Elektrodenkämmen nur kurze Zeit, alsbald erscheinen die entgegengesetzten Lichterscheinungen zuerst auf dem nächstliegenden Kamm des diametralen Conductors, dann auch auf der betreffenden Elektrode. Die Flaschen laden sich immer stärker im ursprünglichen Sinn bis zu einem Maximum[2]).

272 Verbindet man die eine Elektrode der Maschine ohne diametralen Conductor mit einer einseitig belegten Glasplatte, die andere mit einer kleinen auf der anderen Seite der Platte angebrachten Scheibe oder Spitze, und ist letztere mit dem mit der positiv geladenen Flasche verbundenen Kamm verbunden, so erhält man, wenn eine Entladung zwischen den einander genäherten Elektrodenkugeln eintritt, eine Lichterscheinung, wie wenn man eine Franklin'sche Batterie unter Verbindung ihres negativen Pols mit der Spitze, ihres positiven mit der Belegung der Glasplatte entladen hätte und umgekehrt. Aehnliches zeigt sich an den Rändern der mit den Elektroden verbundenen Belegungen einer Franklin'schen Tafel[3]).

Im Moment also, wo der Funken zwischen den Elektrodenkugeln übergeht, ist der mit der positiven Elektrodenkugel verbundene Kamm und Zuleiter zu der unbelegten Seite der Platte negativ geladen. Es kann also keine Umkehrung der Maschine eintreten; der Elektricitätsstrom derselben entladet sich gleichzeitig mit der Glasplatte durch die Kugeln. Sind aber die Kugeln zu weit von einander entfernt, so kann sich letzterer nicht zwischen ihnen ausgleichen; er ist dem Strom der Maschine entgegengesetzt, entladet sich durch die Kämme auf die Scheibe und bewirkt die Umkehrung.

273 Die Ursachen dieser Erscheinungen sind die folgenden[4]): Wird ohne diametralen Conductor die aus der positiv geladenen Flasche durch den damit verbundenen Kamm A', Fig. 57, auf die Vorderfläche der drehbaren Scheibe ausströmende positive Elektricität bis zum anderen nega-

---

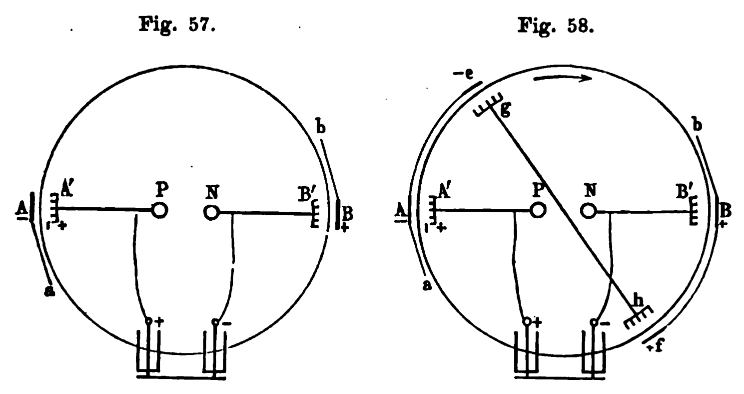
[1]) Rossetti, N. Cimento [2], 11, p. 5, 1874*. — [2]) Poggendorff, Berl. Monatsber. 1870, p. 175*; Pogg. Ann. 141, p. 161, 1870*. — [3]) Rossetti, l. c. Ferrini, N. Cimento 10, p. 49, 1873*. — [4]) Rossetti, l. c.





tiven Kamm *B'* fortgeführt, so entladen sich allmählich die Flaschen. Da aber auch die dem letzteren Kamm gegenüberliegende Belegung *B* der festen Scheibe ihre negative Elektricität durch die Spitze *b* auf die Hinterfläche der drehbaren Scheibe strömen lässt und sich dadurch positiv ladet, so strömt bei weiter gehender Entladung der Flaschen der Kamm *B'* negative Elektricität auf die Scheibe, die mit *B'* verbundene Flasche ladet sich entsprechend positiv.

Fig. 57. Fig. 58.



Mit diametralem Conductor, Fig. 58, bewirkt die an die Scheibe vom positiven Kamm *A'* abgegebene positive Elektricität alsbald an dem derselben Belegung zugekehrten Kamm *g* eine Ausströmung von negativer Elektricität, während der andere Kamm *h* positive Elektricität auf die Scheibe treten lässt. Gelangt diese positive Elektricität auf der Scheibe bis zum Kamm *A'*, so hindert sie nicht nur den Austritt der positiven Elektricität aus *A'*, sondern ladet *A'* und die damit verbundene Flasche noch stärker bis zu einem Maximum.

Die durch die Maschine selbst gelieferten Elektricitäten gleichen sich, wenn dieses erreicht ist, durch den diamentralen Conductor aus [1]).

Bei einer anderen Construction von A. W. Holtz [2]) sind an der Elektromaschine die Belegungen völlig vermieden. 274

Die einfachste Form dieser „Elektromaschine zweiter Art" ist zunächst schematisch die folgende: Zwei gleich grosse parallel liegende und conaxiale Glasscheiben *V* und *H*, welche in Fig. 59 (a. f. S.) als Cylindermäntel gezeichnet sind [3]), werden in entgegengesetzter Richtung mit gleicher

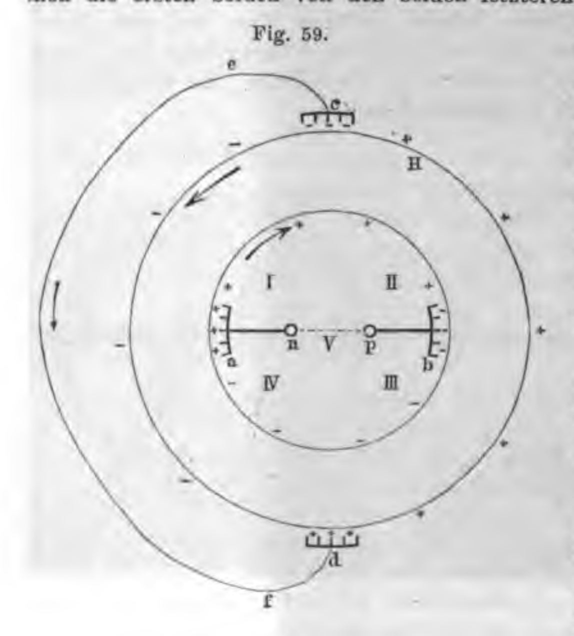
---

[1]) Vergl. eine andere Ansicht von Ferrini (l. c.). Eine Betrachtung der Umkehrungen, bei der auch die Luftverluste berücksichtigt sind, siehe auch Neyreneuf, Ann. de Chim. et Phys. [5] **5**, p. 397, 1875*. — [2]) Holtz, Pogg. Ann. **130**, p. 128, 1867*. — [3]) Poggendorff, Berl. Monatsber. 1872, 817*; Pogg. Ann. **150**, p. 1, 1873*; auch Riess, Berl. Ber. 1867, 194*; Pogg. Ann. **131**, p. 226*; Abh. **2**, p. 33*. Weitere Betrachtungen, wenn die eine Scheibe

14*

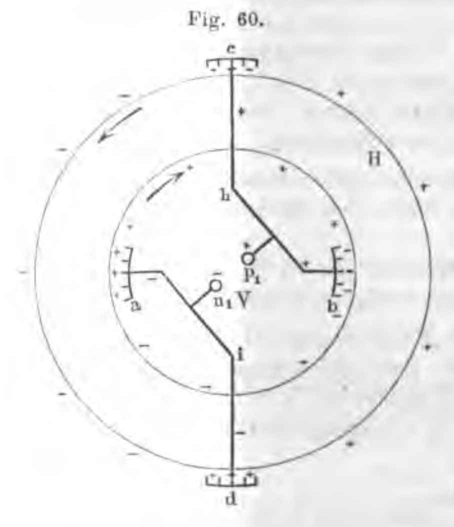
eschwindigkeit in Rotation versetzt. Jeder von ihnen stehen zwei dia-etral gegenüber liegende Metallkämme *a*, *b* und *c*, *d* gegenüber, von nen die ersten beiden von den beiden letzteren einen Winkelabstand von 90° haben. Die Kämme *a* und *b* der vorderen oder oberen Scheibe tragen die Elektroden *n* und *p*, die der hinteren oder unteren *c* und *d* sind zunächst durch einen Draht *cf* metallisch mit einander verbunden.

Fig. 59.



Hält man vor die Hinterfläche der Scheibe *H* gegenüber Kamm *a* eine geriebene Ebonitscheibe, so strömt aus Kamm *a* durch Influenz positive Elektricität auf die Vorderfläche von Scheibe *V* über. Sind die Elektroden *p* und *n* mit einander verbunden, so geht die negative Elektricität von Kamm *a* durch Kamm *b* auf die rechte Seite der vorderen Scheibe *V*. Eine Geissler'sche Röhre, welche zwischen *p* und *n* eingefügt wird, zeigt durch ihre Lichterscheinung die Richtung dieses Stromes an. Drehen sich die Scheiben, so dass die elektrischen Stellen von *V* vor die Kämme *c* und *d* kommen, so strömt Kamm *c* durch Influenz negative, Kamm *d* positive Elektricität auf die Hinter-

Fig. 60.



tirt, die andere ruht, siehe Poggendorff, Berl. Monatsber. 1874, Jan. 1875, 53*; Pogg. Ann. 153, p. 80, 1874*.

fläche von Scheibe *H* aus, während sich in dem verbindenden Draht *cf* die entgegengesetzten Elektricitäten ausgleichen. Gelangen jetzt die resp. negativ und positiv elektrisirten Stellen der Scheibe *H* vor die Kämme *a* und *b*, so bedingen sie durch Influenz dort ein weiteres, verstärktes Ausströmen von positiver und negativer Elektricität; man kann die erregende Ebonitplatte fortnehmen, die Kugeln der Elektroden *n* und *p* von einander entfernen und Funken schlagen zwischen ihnen über.

Hierbei polarisiren sich auch die Scheiben selbst. In den mit I und III bezeichneten Quadranten sind ihre Aussenflächen ungleichnamig, in den Quadranten II und IV gleichnamig geladen. Stehen die Glasplatten sehr nahe, so sieht man an ihren Rändern in den letzten beiden Quadranten, namentlich in den positiven, Lichtbüschel hervorbrechen, die der Ladung der Aussenseite derselben gleichnamig sind und starken Ozongeruch verbreiten. Auch erscheinen zwischen den anderen Quadranten der Scheiben viele kleine glänzende Fünkchen, namentlich gegenüber den Kämmen [1]), in Folge der Influenz auf ihre einander zugekehrten Oberflächenschichten.

Bei dieser Anordnung ist die Richtung des Stromes zwischen den Elektroden *n* und *p* von der Drehungsrichtung der Scheiben unabhängig; nur in dem Drahte *fe* wechselt die Stromesrichtung mit derselben. Es wird indess nur die vor der einen Scheibe entwickelte Elektricität benutzt. 275

Unterbricht man aber den Draht *cefd* bei *h* und *i* (Fig. 60) und verbindet *h* mit der Elektrode *b*, *i* mit der Elektrode *a* und endlich die Verbindungsdrähte *hb* und *ai* mit zwei Elektroden n_1 und p_1, so geht zwischen beiden ein Strom positiver Elektricität von p_1 nach n_1 über. In diesem Falle ist die in der Figur bezeichnete Rotationsrichtung festzuhalten. Werden die Scheiben entgegengesetzt gedreht, so strömt Kamm *d* negative, Kamm *c* positive Elektricität auf die hintere Scheibe aus, während durch die Verbindungsdrähte von *i* nach *a* positive, von *h* nach *b* negative Elektricität fliesst und so die von den Kämmen *b* und *a* aus nach den Elektroden *n* und *p* fliessende Elektricität neutralisirt. Die Wirksamkeit der Maschine erlischt.

Bringt man vor der Scheibe *V* ohne die abwechselnden Kämme zu verbinden, wie in Fig. 59, noch einen diametralen Conductor an, der zwei um etwa 45° gegen die vier schon vorhandenen Kämme gedrehte Kämme trägt, so befördert er bei der gezeichneten Drehungsrichtung die Wirkung zwischen den Elektroden *n* und *p*. Dabei müssen seine Kämme vor den Quadranten I und III stehen. 276

Ist nämlich die Maschine bei verbundenen Elektroden *n* und *p* erregt und zieht man letztere aus einander, so können sie in Folge

[1]) Bereits von Holtz beobachtet.

der Ansammlung der negativen Elektricität in n und der positiven in p nur Elektricität auf die vordere Scheibe ausströmen und somit würde auch die Influenz auf die hinteren Kämme abnehmen.

Ist aber vor der Trennung der Elektroden der diametrale Conductor zwischen den Quadranten I und III angebracht, so kann er nach der Trennung der Elektroden von der stärker elektrisirten Hinterscheibe stärker influenzirt werden als von der näheren, aber schwächer elektrisirten Vorderscheibe, er giebt aus dem Kamm vor I positive, aus dem vor III negative Elektricität aus und ladet so die Scheibe von Neuem, so dass die Kämme c und d stärker influenzirt werden. Im diametralen Conductor entsteht, wenn die Elektroden in Contact sind, ein positiver Strom von I nach III, wenn sie weit getrennt sind, von III nach I. Im letzteren Falle wirkt der Querconductor also verstärkend. Verbindet der diametrale Conductor die Quadranten II und IV, so strömt durch die Influenz beider Scheiben aus seinem Kamm vor II negative, aus dem vor IV positive Elektricität aus, wodurch der Austritt der betreffenden Elektricitäten aus den Kämmen b und a noch mehr gehemmt wird und die Wirkung abnimmt. Steht der Conductor in verticaler Lage, so dass seine Kämme den Kämmen c und d gegenüberliegen, so strömen die je einander gegenüberliegenden Kämme des Conductors und die Kämme an der hinteren Scheibe die gleichen Elektricitäten aus und vernichten so ihre Wirkungen.

277 Fig. 61 giebt die Anordnung einer solchen Maschine entsprechend dem Schema Fig. 60, bei der die Scheiben horizontal gelegt sind.

Fig. 61.

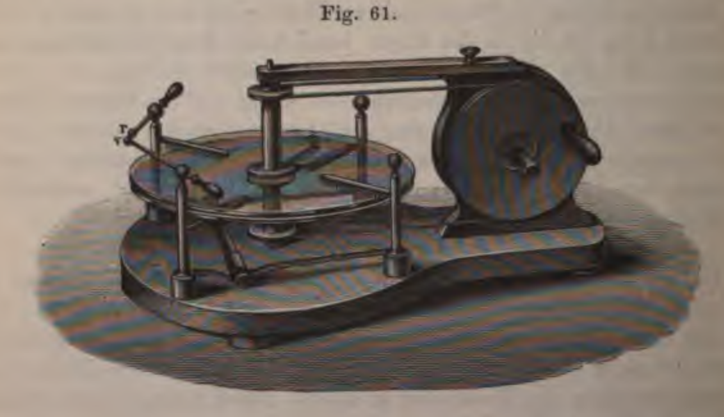
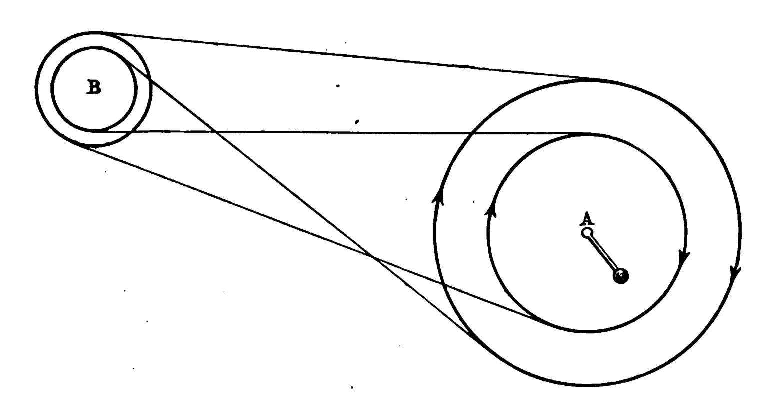


Fig. 62 zeigt einen Schnurlauf, durch den vermittelst der Kurbel A auf einfache Weise die entgegengesetzte Drehung der auf die Axe B aufgesetzten Scheiben erzielt werden kann.

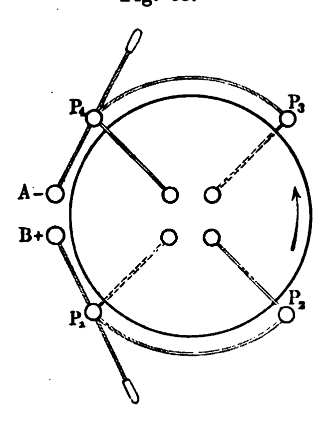
Sind die Elektroden der Holtz'schen Maschine zweiter Art so weit 278
von einander entfernt, dass keine Funkenübergänge zwischen ihnen die Ausgleichung ihrer Elektricitäten vermitteln, so treten Umkehrungen der Ladungen ein, wie man an den veränderten Lichterscheinungen an den Aufsaugekämmen wahrnimmt [1]).

Fig. 62.



Sind in der Figur 63 P_1 und P_3 die der unteren, P_2 und P_4 die der oberen Scheibe gegenüberstehenden Kämme und sind die mit den

Fig. 63.



Kämmen P_1 und P_2 resp. P_3 und P_4 verbundenen Elektroden B und A positiv und negativ geladen, so sind die elektrischen Zustände der Scheiben:

1) N. Cimento 16, p. 131 u. 185, 1876.

unter	obere Scheibe P_1	P_2	P_3	P_4	untere Scheibe P_1	P_2	P_3	P_4
Anfang	0	+	0	—	+	0	—	0
nach 1/4 Drehung	—	0	+	0	0	—	0	+

In Folge dieser Ladung der Scheiben strömt aus P_1 und P_2 resp f die untere und obere Scheibe positive Elektricität, aus P_3 und P : dieselben Scheiben negative Elektricität aus, wodurch die positiv dung von B und die negative von A vermindert wird. Die Ladun : Scheiben ist dann bei Beginn und Ende des zweiten Drehung adranten:

unter	obere Scheibe P_1	P_2	P_3	P_4	untere Scheibe P_1	P_2	P_3	P_4
Beginn (2. Q.)	—	+	+	—	+	—	—	+
Ende (2. Q.)	—	—	+	+	—	—	+	+

Wiederum strömt jetzt aus P_1 und P_2 auf die untere und ober heibe durch Influenz positive, aus P_3 und P_4 negative Elektricitä durch von Neuem die Ladung von A und B vermindert wird. In n die auf den Scheiben vorhandenen Elektricitäten dadurch neutra rt resp. umgekehrt werden, ist bei Beginn des dritten Drehung adranten:

obere Scheibe P_1	P_2	P_3	P_4	untere Scheibe P_1	P_2	P_3	P_4
—	+	+	—	+	—	—	+

Die Scheiben sind also in demselben Zustand wie bei Beginn de eiten Drehungsquadranten, so dass dieselben Verhältnisse in jede genden Quadranten sich wiederholen.

Sind dadurch die Elektroden A und B unelektrisch geworden un rauf entgegengesetzt bis zum Maximum geladen, so kann am End s betreffenden $n$ten Drehungsquadranten keine Ausströmung vo ektricität auf die Scheiben eintreten, sie bleiben geladen, bis nac er weiteren Drehung um einen ($n + 1$ten) Quadranten ihre Ladung is

unten	obere Scheibe P_1	P_2	P_3	P_4	untere Scheibe P_1	P_2	P_3	P_4
	+	—	—	+	—	+	+	—

Auch hier kann, da die untere Scheibe z. B. über P_1 negativ is l überwiegend influenzirend wirkt, nicht positive Elektricität aus de nmehr negativen Kamm P_1 austreten u. s. f., die Scheiben drehen sic h um einen $n + 2$ten Quadranten ohne neue Elektricitätsübergäng i. also um einen Halbkreis, bis an das Ende des $n + 2$ten Quadrante die Ladungen sind:

	obere Scheibe				untere Scheibe			
unten	P_1	P_2	P_3	P_4	P_1	P_2	P_3	P_4
	+	+	—	—	+	+	—	—

Jetzt ist gerade die umgekehrte Ladung wie am Ende des zweiten ;uadranten eingetreten.

Bei verschiedener Capacität der mit den Elektroden verbundenen 279
'onductoren muss die durch die Aenderung der Lichterscheinungen an en Elektroden erkennbare Umkehrung stets bei gleichem Potential einreten. Setzt man also[1]) an die Elektroden zwei je 1 m lange Zinkylinder von etwa 24 cm Durchmesser mit abgerundeten Enden, in welhen sich eben solche Cylinder verschieben lassen, so entspricht die)auer jeder Periode der Capacität der Conductoren, also cet. par. ihre ,änge. Dies gilt sowohl, wenn beide Elektroden mit den Zinkconducoren, oder nur eine verbunden und die andere abgeleitet ist. Mit abnehiendem Feuchtigkeitsgrad nimmt im Allgemeinen die Zeit der Perioden is zu einem Maximum ab und steigt bei weiterer Verminderung der 'euchtigkeit wieder. Je trockner die Luft ist, desto grösseren Einfluss uf die Zeit der Perioden hat die Veränderung der Oberfläche.

Dass die zwischen den Perioden der abwechselnd gerichteten Wirung der Maschine liegenden Perioden der Unthätigkeit derselben je /$_2$ Umdrehung der Scheiben entsprechen, hat Pieruzzi gezeigt, indem r das Verschwinden und Wiedererscheinen der Lichterscheinungen tele;raphisch an einem Registrirapparat notirte. Sie umfassten statt 0,5 esp. 0,584 bis 0,788 Umdrehungen.

Die Elektroden *A* und *B* kehren nach dem Obigen ihre Polarität 280
iicht zugleich mit den Elektricitätsströmen von den Scheiben zu den (ämmen um, sondern innerhalb der Unthätigkeitszeit der Maschine. lan kann dies beobachten, wenn man die Elektroden mit dem grossen lechcylinder verbindet, resp. die eine derselben dabei zur Erde abeitet. Bringt man auf das äusserste Ende des einen Blechcylinders in Henley'sches Quadrantelektrometer, so zeigt es beim Aufhören ler Lichterscheinungen eine Maximalablenkung; fällt aber sogleich rieder, worauf die Lichterscheinungen wieder auftreten und das Elekrometer von Neuem langsam zum Maximum ansteigt. Ist der mit der inen Elektrode verbundene Leiter sehr gross, so kann man auch von ihm inen langen Draht zu einem Funkenmikrometer leiten, welches andeerseits mit einem Bohnenberger'schen Elektrometer verbunden st. Der Ausschlag seines Goldblattes wechselt dann mit dem jedesaligen Eintritt einer neuen, am Henley'schen Elektrometer zu beobchtenden Ladungsperiode. Die Zeit zwischen der Neutralität der Elek-

[1]) Pieruzzi, l. c.

›oden und ihrer Maximalladung ist dieselbe, in welcher zuerst die ıfangs an einander gepressten Elektroden nach ihrer Trennung von nander das Maximum ihrer Ladung annehmen.

Werden statt der die Elektroden vergrössernden Conductoren Con- ›nsatoren, z. B. Leydener Flaschen, mit ihnen verbunden, so finden die mkehrungen in Folge der grösseren Capacität derselben langsamer att, jedoch ganz in derselben Weise, wie in jenem Falle. Man kann ınn auch ausser durch das Elektrometer die Zunahme der Ladung der lektroden in jeder Periode beobachten, indem man sie zu bestimmten eiten nach einer Umkehrung einander nähert und die Zunahme der :hlagweite zwischen ihnen beobachtet. In einer Geissler'schen öhre, welche zwischen der einen Elektrode und der damit verbundenen elegung des Condensators eingeschaltet ist, kann man sehr gut die ›wechselnde Richtung des Elektricitätsstromes in jeder Periode wahr- :hmen.

Mit wachsender Drehungsgeschwindigkeit der Scheiben scheint die :it einer Periode in trockner Luft ab-, in feuchter zuzunehmen, was wohl cundären Elektricitätsverlusten zuzuschreiben ist. Wird hierbei der ›ndensator von der Maschine losgelöst, wenn die Lichterscheinungen ı den Kämmen verschwinden, so ist die Maschine nicht mehr thätig, e Kämme sind entladen; indess ladet sie sich alsbald wieder bei Ver- ndung mit demselben. Lässt man den Condensator in Verbindung mit ›r Maschine, bis er sich zum Maximum geladen hat, und hört dann die aschine auf zu wirken, so wirkt sie wieder, wenn man den Condensa- r durch abwechselnde Verbindung seiner Belegungen mit der Erde par- :ll (aber nicht zu sehr) entladet.

Wird die mit dem Condensator verbundene Maschine gerade beim :rschwinden der Lichterscheinungen angehalten, so wird die Maschine i der Drehung nach einigen Minuten wieder activ, aber in entgegen- :setztem Sinn. Dasselbe geschieht, wenn nach Loslösung des Conden- tors die Elektroden der Maschine unter sich und dann wieder getrennt it dem Condensator verbunden werden.

Selbstverständlich kann man nach der Ladung des Condensators ıch die Belegungen desselben vom Dielektricum abheben, dann wieder ıflegen und nachher wiederum durch Verbindung derselben mit der aschine die letztere erregen.

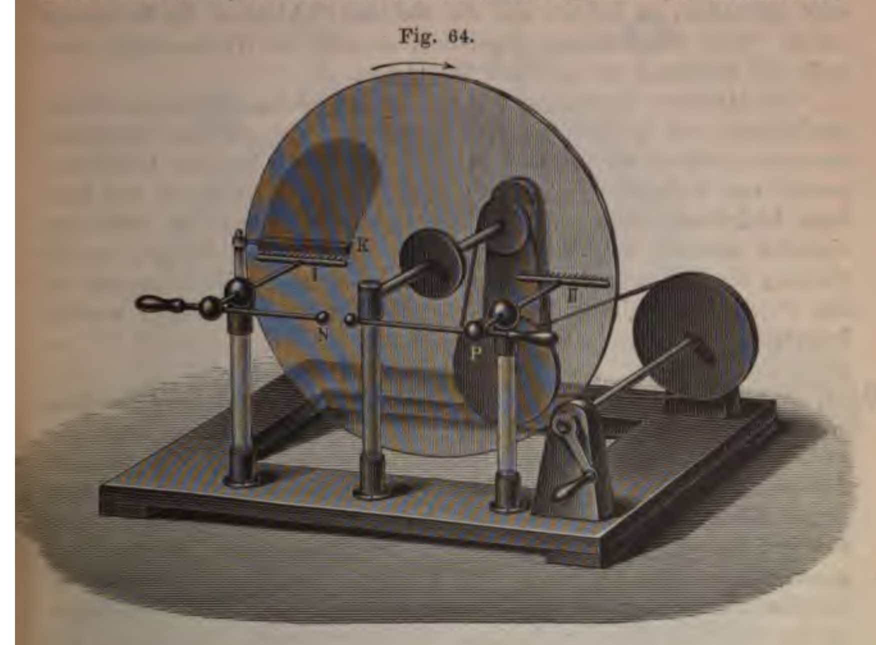
In anderer Weise als durch den Querstab oder die Hülfsconductoren rhindert Kundt[1]) die Umkehrung der Ladung der Influenzmaschine ırch Verbindung derselben mit einer Reibungselektrisirmaschine.

Die durch einen Schnurlauf in Rotation versetzte Glasscheibe, g. 61, reibt sich auf der Hinterseite an einem auf einer isolirenden

[1]) Kundt, Pogg. Ann. 135, p. 484, 1868*.

Glasstange aufgestellten, mit einem Seidenflügel von nicht ganz einem Quadranten Umfang versehenen amalgamirten Kissen *K*, welches durch eine Feder gut gegen die Scheibe gedrückt wird. Auf der Vorderseite der Scheibe, dem Reibkissen gegenüber und in einem Abstand von 180⁰ davon sind zwei, wie bei der Holtz'schen Maschine mit Conductoren

Fig. 64.



versehene Spitzenkämme isolirt aufgestellt. Die Axe und die Ständer für die Kämme sind aus Glas gefertigt. — Beim Drehen gab eine Maschine mit 20zölliger Scheibe einen continuirlichen Funkenstrom von 1 bis 1,5 Zoll, mit einer Doppelflasche Funken von 5,5 Zoll (par.) Länge.

Bei der Drehung der Scheibe wird die geriebene Hinterseite bei *K* positiv. Bei Drehung um 180⁰ influirt dieselbe auf dem der Vorderseite gegenüber liegenden Kamm II negative Elektricität, welche auf die Vorderseite der Scheibe überströmt, während der Conductor *P* daselbst positiv geladen wird. Dreht sich die Scheibe wieder um 180⁰, so geht ein Theil der negativen Elektricität zum Kamm I vor dem Reibzeug. Der Conductor *N* ladet sich negativ. Jetzt beginnt das regelmässige Spiel der Maschine. Da das Kissen isolirt ist, so wird es durch die fortgesetzte Reibung stark negativ geladen, so dass auch noch durch seine Influenz viel positive Elektricität aus dem Kamm I zur Scheibe überströmt, der Conductor *N* desselben sich stark negativ ladet. Bei weiterem Drehen um 180⁰ geht die positive Elektricität der Vorderseite direct auf Kamm II über, die auf der hinteren Seite wirkt influirend. So ist stets bei der Drehung der Scheibe,

wenn die Theile ihrer Hinterfläche z. B. vom Reibzeug nach oben und dann zu Kamm II gehen, ihre obere vordere Hälfte positiv, die untere Hälfte negativ geladen. Mittelst directer Versuche kann man diese Ladung nachweisen. Ist beim Vorbeigang der Scheibe bei dem Reibzeug die positive Elektricität ihrer Hinterseite durch die negative der Vorderseite gebunden, so influirt nur die dichtere Elektricität des Reibzeugs selbst. Wird das Reibzeug abgeleitet, so sinkt die Wirksamkeit, noch mehr bei Ableitung des positiven Conductors.

Die Maschine ist weniger empfindlich gegen den Einfluss der Luftfeuchtigkeit, als die von Holtz; sie liefert indess auf den Conductoren mehr positive als negative Elektricität, da der positive Conductor sowohl vom Reibzeug wie von der Scheibe, der negative nur von letzterer beeinflusst wird. Werden die Conductorenkugeln zu weit von einander entfernt, so kehrt sich indess die Ladung nicht um, da die Reibung die Richtung derselben erhält; indess sinkt die Spannung an den Polen beträchtlich, was durch den Querstab vermieden werden kann[1]).

283 Um die Erzeugung der Elektricität in der Holtz'schen Maschine zu verstärken, hat Poggendorff[2]) zwei solcher Maschinen mit einander vereint. Die drehbaren Scheiben derselben (Fig. 65) sind im Abstand von etwa 10 cm auf derselben Axe befestigt und vor ihnen stehen ausserhalb die festen Scheiben, deren Fenster und Papierbelegungen mit den Spitzen von der einen Seite der Maschine aus gesehen sich gegenseitig decken. Zwischen den drehbaren Scheiben ruhen auf isolirenden Füssen horizontale Messingröhren mit horizontalen Kämmen an den Enden, welche den Ansätzen der Spitzen an den Belegungen gerade gegenüber stehen. Dieselben tragen verticale Messingröhren, die oberhalb in durchbohrte Kugeln enden, durch welche die Elektroden gesteckt sind. Diametrale Querstäbe mit radial gestellten Kämmen sind vor jeder drehbaren Scheibe vor den von den Spitzen abgekehrten Enden der Belegungen angebracht.

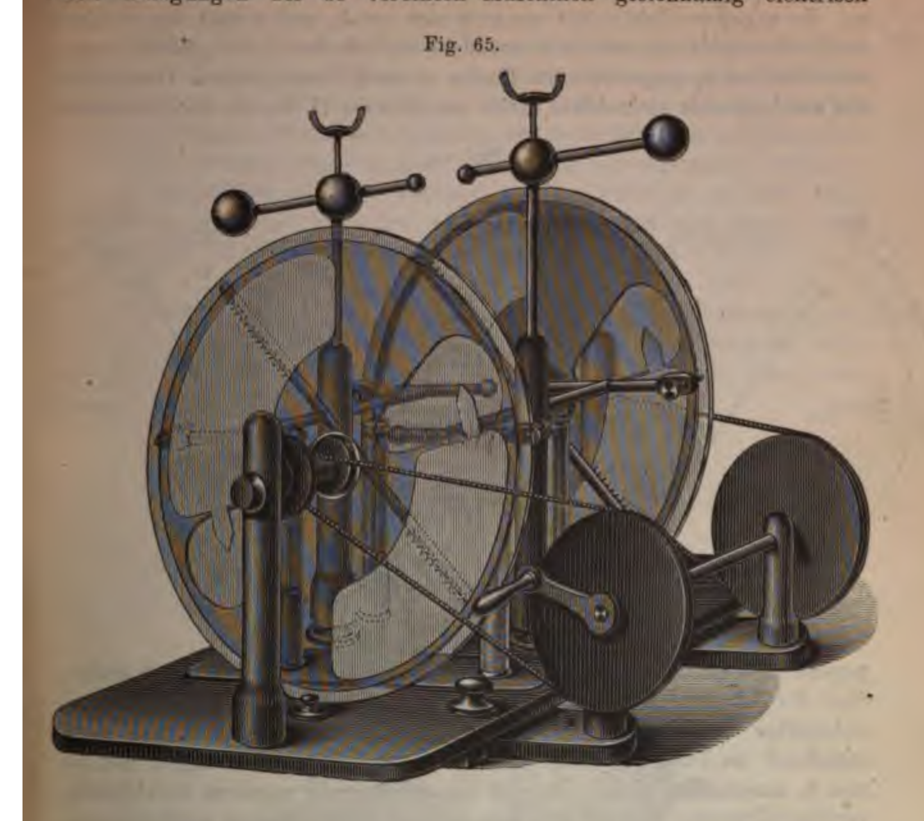
Bei einer etwas bequemeren Construction von Ruhmkorff sind die festen Scheiben innerhalb angebracht, die rotirenden Scheiben ausserhalb. Von aussen stehen ihnen wie bei den gewöhnlichen Holtz'schen Maschinen die Conductorenkämme gegenüber, welche durch ⊐förmige Metallstücke mit den Elektroden verbunden sind.

---

[1]) Carré (Mascart traité 2, p. 292*; Carl Rep. 6, p. 62, 1870*) bringt vor der Vorderseite einer rotirenden Glas- oder Ebonitscheibe zwei diametral gegenüber stehende Metallkämme an, deren einer A abgeleitet, deren anderer B mit einem Conductor verbunden ist. Auf der Hinterseite rotirt A gegenüber eine kleine an einem amalgamirten Reibzeug sich reibende Glasscheibe, und ist B gegenüber an einer Ebonitplatte eine Belegung mit Spitzen, wie bei der Holtz'schen Maschine, angebracht. — (Aehnlich auch Winter ibid.) — [2]) Poggendorff, Berl. Monatsber. 1870, 275*; Pogg. Ann. 141, p. 161, 1870*.

Soll die Maschine wirken, so müssen die einander gegenüber stehen- 284
den Belegungen der so vereinten Maschinen gleichnamig elektrisch

Fig. 65.

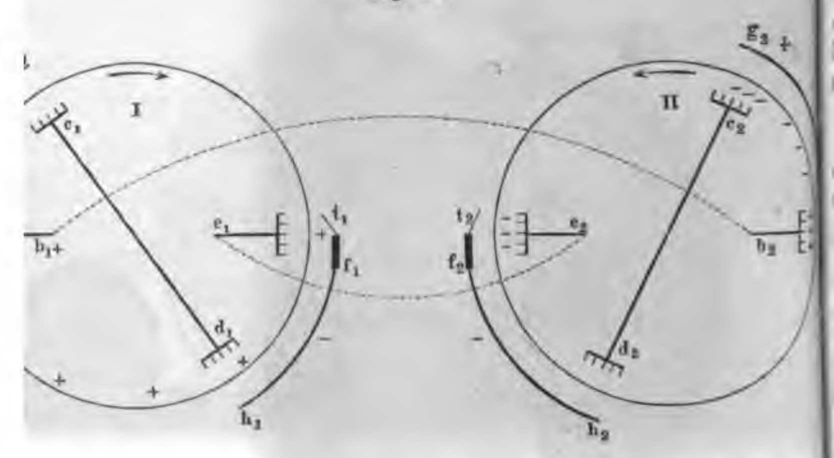


werden, also die ihnen gegenüber stehenden und mit einander verbundenen Kämme gleichartig erregen.

In der schematischen Figur 66 (a. f. S.) sind I und II die beiden drehbaren Scheiben, $a_1 g_1$ und $a_2 g_2$ resp. $f_1 h_1$ und $f_2 h_2$ mit ihren Spitzen s_1 und s_2, sowie t_1 und t_2, die einander gegenüber liegenden Belegungen, ebenso sind b_1 und b_2 sowie e_1 und e_2 die jeweilig mit einander verbundenen, einander benachbarten Kämme, $c_1 d_1$ und $c_2 d_2$ die ebenfalls parallelen Hülfsconductoren beider Hälften der Maschine. — Die Maschine wird erregt, indem nur eine Belegung, z. B. a_1, mit einem durch Reibung elektrisirten Körper, besser mit dem Knopf einer geladenen Leydener Flasche berührt wird. Der Process verläuft dann im Wesentlichen in folgender Weise. Ist die Belegung a_1 der Hälfte I der Maschine positiv elektrisirt, so strömt von dem gegenüber stehenden Kamm b_1 negative Elektricität auf die Scheibe I über; positive Elektricität begiebt sich zu Kamm b_2 und strömt von dort auf Scheibe II. Dadurch wären zunächst die ver-

ındenen Kämme noch entgegengesetzt geladen. Die auf Scheibe II von b_2 ıergetretene positive Elektricität vertheilt die Elektricität von Belegung ; die negative Elektricität sammelt sich vor b_2 und strömt aus der beıchbarten Spitze s_2 auf die Hinterfläche der Scheibe II, die positive samelt sich bei g_2 gegenüber dem Kamm c_2 des Hülfsconductors. Dreht sich e vor b_2 positiv elektrisirte Stelle von Scheibe II, bis sie dem letzteren

Fig. 66.



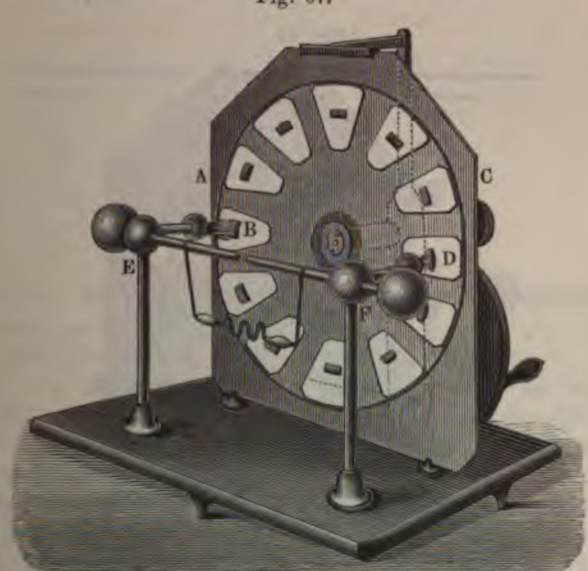
ːgenübersteht, so strömt aus ihm negative Elektricität auf die Scheibe. nd die Belegungen nur kurz, so dass die Kämme des Hülfsconductors ıbelegten Stellen der Scheibe gegenüber stehen, so kann man entrechend im Dunkeln beobachten, dass die Lichterscheinungen von b_2 ıd c_2 verschieden sind. Die aus c_2 ausströmende negative Elektricität ːrmag nicht nur daselbst alle freie positive Elektricität zu neutralisiren, ndern kann möglicher Weise auch die Scheibe auf der Vorderfläche negativ den, wenn die Influenz der positiven Elektricität der Belegung $a_2 g_2$ bei hinlänglich stark ist, um auch die Influenz der negativen Elektricität ıf der Hinterfläche der Scheibe II zu überwiegen. Gelangt die elektrirte Stelle der Scheibe II bis vor die Spitze t_2, so giebt ihre Hinterfläche re negative Ladung daselbst an Belegung $f_2 h_2$ ab. Da bei der Dreıng der Scheibe I die von b_1 aus kommende negative Elektricität ihrer ırderfläche (die event. durch die aus Kamm c_1 ausströmende positive ektricität ein wenig geschwächt sein kann, obgleich die bei g_1 positive legung $a_1 g_1$ dem zum Theil entgegenwirkt), in t_1 ein Ausströmen posiver Elektricität auf die Hinterfläche von Scheibe I veranlasst, so ladet ːh die Belegung $t_1 h_1$ selbst negativ, und nunmehr sind die für den ıng der Maschine erforderlichen Verhältnisse hergestellt. In den ːrbindungsstäben der Kämme b_1 und b_2 sowie e_1 und e_2 fliesst kein ektricitätsstrom mehr, wie man sich nach Poggendorff bei Unter-

brechung derselben und Einschaltung einer Entladungsröhre in die Unterbrechungsstelle überzeugen kann [1]).

An der Poggendorff'schen Doppelmaschine hat Rossetti (l. c.) keine periodische Umkehrungen wahrgenommen, wenn die Elektroden weit getrennt und mit einem Condensator, sowie etwa mit zwei mit den äusseren Belegen verbundenen Flaschen, und beide Scheiben mit den diametralen Conductoren versehen sind. Nur wenn der diametrale Conductor der einen entfernt wird, so wechselt sie ihre Polarität, so dass beide Maschinen einander entgegen wirken, dann kehrt sich auch in der anderen der Strom um, beide wirken in gleichem Sinne u. s. f. 285

Während bei den Holtz'schen Maschinen durch Uebertragung der an einer Stelle der Scheibe erregten Elektricität auf die an einer anderen Stelle erregende Belegung allmählich die Quantität der erregenden 286

Fig. 67.



und somit auch der erregten Elektricitäten vermehrt wird, wird in der §. 256 beschriebenen Maschine von Töpler durch die Influenz der Elektricität einer festen und permanent geladenen Platte auf einen gleichnamig influenzirten Stanniolstreifen das Potentialniveau der ent-

---

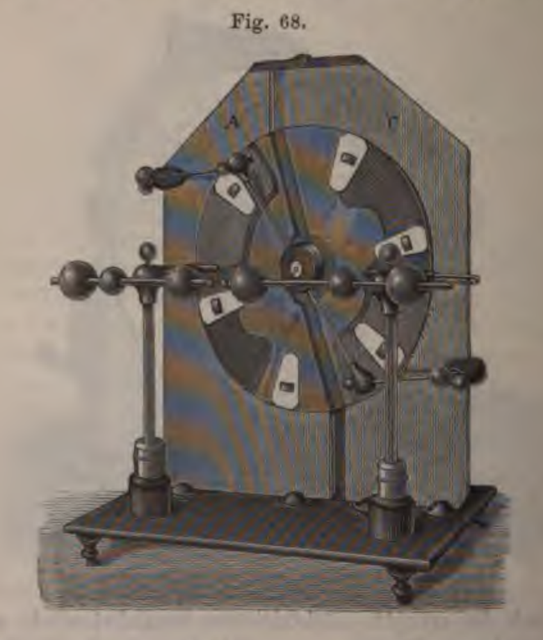
[1]) Vergl. Poggendorff, Berl. Monatsber. 1871, p. 534*; Pogg. Ann. 14[illegible] p. 1, 1872* und namentlich auch Riess, Berl. Monatsber. 1876, p. 234*; [illegible] 2, p. 65.

sprechenden Elektricität in den Elektroden an der Entladungsstelle gesteigert.

Dasselbe Princip hat Töpler bei einer Reihe anderer Maschinen mit vielfachen Erregungsstellen angewendet, durch welche zum Theil relativ sehr grosse Elektricitätsmengen erzeugt werden können. Eine Maschine dieser Art ist z. B. die folgende. Auf einer festen Glasplatte sind zwei Papierbelegungen *A* und *C*, die „Vertheiler", Fig. 67 (a. v. S.), angebracht. Vor derselben rotirt eine Glasscheibe, auf welche eine Anzahl „Uebertrager", Stanniolblättchen geklebt sind, deren jedes eine mit Messingblech bekleidete, in der Rotationsrichtung nach beiden Seiten dachförmig abfallende Erhöhung trägt. Die wie bei den übrigen Maschinen eingerichteten Elektroden *E* und *F* tragen Besen von silberübersponnenen Fäden oder Schleiffedern, welche bei der Drehung der Scheibe über die Uebertrager hinweggleiten.

Sind die Belegungen *A* und *C* entgegengesetzt, z. B. *A* positiv, *C* negativ geladen, so influenziren sie in den ihnen gegenüberstehenden

Fig. 68.

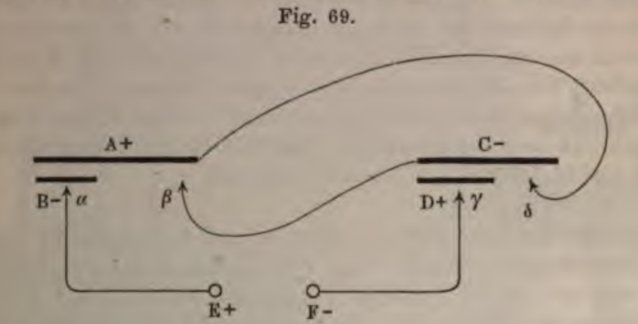


Uebertragern *B* und *D*, welche gerade mit den Elektroden durch die Federn communiciren mögen, die entgegengesetzten Elektricitäten und stossen die gleichnamigen ab. *B* wird negativ, *E* positiv, *D* positiv, *F* negativ. Dreht sich die Scheibe, so gelangt der negative Uebertrager *B* zur negativen Elektrode *F*, zu der ihre negative Elektricität auch noch in Folge der Abstossung Seitens des negativen Vertheilers *C* übergeht

und so die Ladung daselbst steigert. Das Analoge geschieht, wenn der Uebertrager *D* von *F* nach *E* gelangt. Ebenso wirken alle übrigen Uebertrager.

Vollkommener lässt sich diese Steigerung der Ladung nach Töpler [1]) durch eine Complication erreichen. Zunächst ist die rotirende Scheibe, Fig. 68, mit den Uebertragern ganz wie bei der erwähnten Maschine eingerichtet. Die Elektroden tragen horizontale Spitzenkämme, an denen die gerade den Uebertragern gegenüberstehenden Spitzen durch Schleiffedern ersetzt sind. Die feste Scheibe mit den vertheilenden Belegungen *A* und *C* ist von oben nach unten in zwei Hälften zerschnitten, um den Uebergang der Elektricitäten zu verhindern. Vor der rotirenden Scheibe sind ausserdem an einem diametralen, schräg gestellten Glasstabe zwei Holzkugeln befestigt, welche ebenfalls auf den Uebertragern schleifende

Fig. 69.



Federn tragen, die mit den hinter ihnen befindlichen Belegungen der festen Scheibe verbunden sind.

Das Spiel der Maschine ist wesentlich das folgende:

Es seien *A* und *C*, Fig. 69, die Vertheiler, *B* und *D* die ihnen gerade gegenüberliegenden, durch die Federn α und γ mit den Elektroden *E* und *F* communicirenden Uebertrager. β und δ seien die mit *A* und *C* verbundenen Federn. *A* sei positiv, *C* negativ. In der gezeichneten Lage zieht *A* die negative Elektricität des Systems *EB* gegen *B* hin, *E* wird positiv. Ebenso wird durch die Influenz von *C* der Uebertrager *D* positiv, die Elektrode *F* negativ. Berühren *E* und *F* einander, so gleichen sich ihre Ladungen aus. Dreht sich die rotirende Scheibe und gelangt Uebertrager *B* an Feder β, so ist das Potentialniveau der negativen Elektricität in *C* in Folge der Influenzwirkung von *D* niedriger als in *B*. Ein Theil der Ladung von *B* geht auf *C* über und verstärkt dessen

1) Töpler, Elektrotechn. Zeitschr. **1**, p. 56, 1880*; Berl. Monatsber. 11. Dec. 1879, p. 950*; Beibl. **4**, p. 398*; siehe ebendaselbst eine speciellere Berechnung der Ladungsverhältnisse. Maschinen mit mehreren Scheiben hat Töpler bereits Pogg. Ann. **125**, p. 494, 1865* und **130**, p. 518, 1867* beschrieben und verwendet.

Ladung. Gelangt B mit seiner nunmehr schwächeren negativen Ladung zur Feder γ, so geht dieselbe auf die Elektrode F über und zugleich wird die Ladung der letzteren durch die Influenz von C verstärkt. Das Analoge gilt von dem Uebertrager D, wenn er von der Stellung vor C bei der mit A verbundenen Feder δ vorbei zur Feder α vor A gelangt.

Auf diese Weise steigern sich die Potentialniveaux in A und C immer mehr und ebenso die Ladungen der Elektroden. In Folge dessen genügen schon äusserst schwache Ladungen von A und C zur allmählichen Erregung der Maschine bis zu den stärksten Leistungen. Meist sind derartige Ladungen schon von vornherein ohne äussere Zufuhr von Elektricität vorhanden. Die Maschine erregt sich von selbst.

Ausser den erwähnten Vorgängen wirkt auch die Glasoberfläche der rotirenden Scheibe. Die neben α stehenden Spitzen des Kammes senden in Folge der Influenz des positiven Erregers A auf die Scheibe negative Elektricität aus und geben ihre positive an die Elektrode E ab; bei der Rotation der Scheibe gelangen ihre negativ geladenen Stellen an die Spitzen des Kammes neben γ, welche ihnen positive Elektricität zusenden, während sich die Elektrode F negativ ladet. Hierdurch wird die Ladung der Elektroden noch weiter verstärkt.

287 Bei einer noch grösseren Maschine setzt Töpler auf die Rotationsaxe hinter der festen Scheibe noch eine Anzahl unbelegter Scheiben, 1 bis n, auf und bringt zwischen 1 und 2, 3 und 4 u. s. f. horizontale Metallkämme an, welche ihre der Rotationsrichtung entgegengesetzten Spitzen schräg gegen die beiden daneben liegenden Scheiben wenden und mit den vor der vordersten Scheibe liegenden, mit den Elektroden communicirenden Kämmen verbunden sind. Zwischen den Scheiben 2 und 3, 4 und 5 stehen dagegen auf beiden Seiten der Drehungsaxe je zwei auf einander liegende Glasplatten, zwischen welche Papierbelegungen geklebt sind, welche mit den erregenden Belegungen der ersten festen Scheibe, wie auch mit den Schleiffedern β und δ communiciren. Durch die Influenz dieser, ebenso wie die vorderen Erreger geladenen Belegungen wird die Elektricität der Spitzenkämme zwischen den Scheiben vertheilt, sie senden wie die Spitzenkämme vor der ersten Scheibe mit den Uebertragern ihre den Belegungen entgegengesetzten Elektricitäten auf die ihnen gegenüberliegenden Stellen der Scheiben, welche sie bis zu den gegenüberliegenden Kämmen mit sich fortführen u. s. f.

Bei dieser grösseren Maschine, in welcher 20 bis 60 je 26 cm im Durchmesser haltende Scheiben auf die gemeinsame Axe gesetzt sind, wird auf beide Enden eine mit Uebertragern versehene Scheibe aufgesetzt, um so die Wirkung zu verstärken.

Die Elektroden dieser Maschine ruhen auf zwei in Porcellangefässe eingesetzten Glasröhren. Die Gefässe sind innen und aussen mit Stanniol belegt und dienen somit als Leydener Flaschen. Um sie mit den

Elektroden zu verbinden, senkt man Drähte, welche oben mit Metallknöpfen versehen sind, durch die Glasröhren bis auf den Boden der Gefässe (vergl. §. 259).

Der ganze Apparat steht auf einem sehr festen Tisch von Gusseisen. Die Axe kann durch ein System von mit Schnurläufen verbundenen Rädern mittelst Menschenkraft oder eines anderen Motors (z. B. eines kleinen Hydromotors) in Rotation versetzt werden. Die Scheiben sind

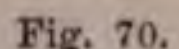
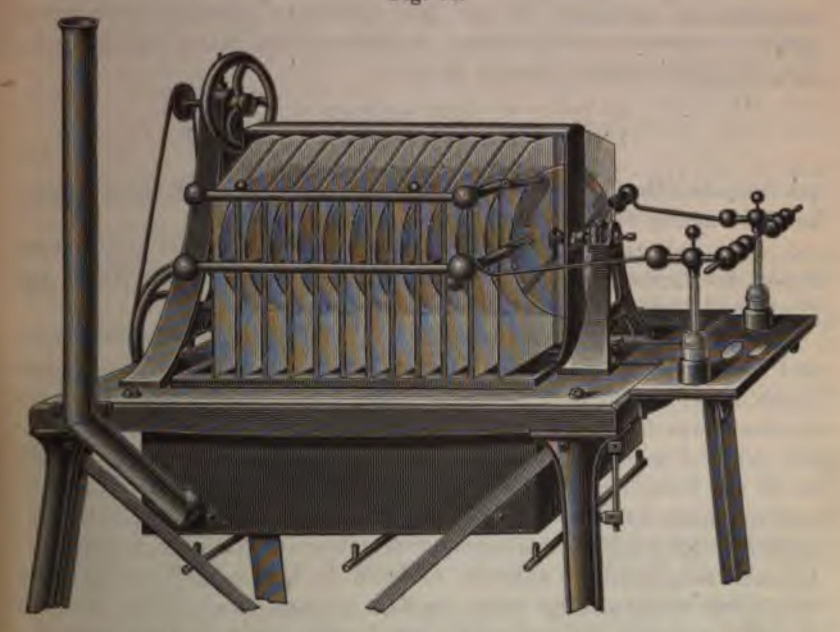


Fig. 70.



mit einem Glaskasten bedeckt, unter welchen man eine Schale mit Leinöl stellt (siehe §. 263), und aus dem die Elektroden hervorragen.

Von unten kann der den Apparat tragende Tisch durch Gasflammen geheizt werden, welche in einem Blechkasten mit Schornstein brennen.

Eine solche Maschine mit 20 Scheiben von je 26 cm Durchmesser, deren Axe in der Secunde 22 Umdrehungen macht, wozu eine Arbeit von 4 mkg verbraucht wird, kann einen Elektricitätsstrom von 0,0081 absoluten Einheiten liefern, wie sich beim Durchleiten des Stromes durch eine mit Wasser gefüllte Uförmige Glasröhre und eine Tangentenbussole mit bekanntem Reductionsfactor ergab. Die Stromstärke war nahezu der Drehungsgeschwindigkeit (von 4,25 bis 22 Umdrehungen in der Secunde) proportional.

Mit wachsender Schlagweite s, welche bei 8 mm grossen Elektrodenkugeln und bei einem regelmässigen Funkenstrom bis zu 55 mm betragen kann, nimmt die Stromstärke I ab ($s = 0 - 55$ mm, $I = 41 - 24$).

Bei isolirten Elektroden und Verbindung mit den Flaschen kann bei regelmässigem Funkenstrom die Schlagweite sogar bis zu 130 mm betragen.

Verbindet man die Elektroden mit zwei grossen Platten, zwischen denen Funken im Abstande von 19 mm, oder mit zwei Kugeln von 8 mm Durchmesser, zwischen denen sie im Abstande von 55 mm überspringen, so beträgt nach den Messungen von Thomson die Potentialdifferenz V zwischen ihnen 24900 $mm^{1/2}\ mg^{1/2}/sec$. Pro Secunde war dabei die galvanometrisch bestimmte Menge der entladenen positiven Elektricität gleich $I = 0{,}0648 \, . \, 10^{10}$ Einheiten in mechanischem Maass; die bei jeder Entladung auftretende Energie ist also:

$$\tfrac{1}{2} I V = 809 \, . \, 10^{10} \frac{mm^2 \ mg}{sec.^2} = 0{,}8 \, mkg$$

pro Secunde. Dem entspricht das grosse Geräusch der Entladungsfunken bei Verbindung der Elektroden mit Leydener Flaschen.

Eine Batterie von 18 grossen Flaschen lieferte hierbei in je 0,6 Secunde eine Entladung, welche einen Platindraht von 0,12 mm Dicke zur dunkeln Rothgluth erhitzt.

Die Maschinen geben hiernach sehr bedeutende Elektricitätsmengen und Leistungen. Ihre Anwendung zu technischen Zwecken wird indess durch die grosse Rotationsgeschwindigkeit etwas beeinträchtigt, wodurch die der Natur der Sache nach delicateren Theile allmählich leicht Schaden nehmen, durch die Staubansammlung auf den Scheiben, welche auch durch das Ueberdecken mit dem Glaskasten nicht ganz zu vermeiden ist und häufigeres Reinigen der Scheiben erforderlich macht, endlich die Veränderung des Schellacküberzuges der Scheiben durch die von den Spitzenkämmen ausgehenden Fünkchen, wodurch die Wirksamkeit der Maschine allmählich beeinträchtigt wird, so dass sie nur durch neues Lackiren wieder hergestellt werden kann, wenn nicht auch die Oberfläche des Glases dabei verändert ist. Für wissenschaftliche Zwecke sind sie sehr empfehlenswerth.

288 Wir haben in den vorhergehenden Paragraphen die Constructionen der Influenzmaschinen beschrieben, so weit sie für die Theorie der Elektricitätserregung darin ein besonderes Interesse darbieten oder sich allgemeiner in die Praxis eingeführt haben. Dem Zweck des vorliegenden Werkes entspricht es dagegen nicht, die zahlreichen Abänderungen dieser Maschinen zu beschreiben, bei denen die gleichen Principien, nur in mehr oder weniger verwickelter Form benutzt worden sind, sowie alle einzelnen aus denselben folgenden Details zu behandeln. Schon Holtz selbst hat an den Maschinen erster und zweiter Art mannigfache Veränderungen durch Vermehrung der Zahl der auf dieselbe Scheibe wirkenden Belegungen und der gegenüberstehenden Kämme, durch Modification der Verbindungen an den Maschinen zweiter Art, verschiedene

Anordnung der Hülfsconductoren u. s. w. vorgenommen und Andere haben weitere Vorschläge gemacht.

Alle diese zum Theil sehr sinnreichen Einrichtungen und für sich oft sehr interessanten Beobachtungen dürften indess keine weiteren theoretischen, sondern überwiegend nur praktische Gesichtspunkte eröffnen; wir müssen deshalb für das Studium derselben auf die Originalabhandlungen verweisen [1]).

---

[1]) Ausser den schon im Text erwähnten Abhandlungen s. u. A.:

Töpler, Maschine mit 2 Glasscheiben mit gleichgerichteter Drehung. Vor jeder Glasscheibe ist eine Papierbelegung ohne Spitze und dann ein Conductor mit Kamm angebracht. Beide Conductoren sind mit einander verbunden. Den Kämmen diametral gegenüber steht ein zweiter Kamm, der Einsauger, der mit der Papierbelegung der anderen Seite verbunden ist. Pogg. Ann. **127**, p. 178, 1866*. Erklärung auch von Riess, Berl. Monatsber. 1867*; Pogg. Ann. **131**, p. 232*; Abh. **2**, p. 35*.

Kaiser, Elektrodoppelmaschine, ähnlich wie von Poggendorff ohne diametralen Conductor (1869); vergl. Bleekrode, Pogg. Ann. **156**, p. 283, 1875*. Die an einem Galvanometer gemessene Elektricitätsentwickelung ist 2,12 mal so gross, wie die einer Maschine mit einer Scheibe.

Bleekrode, Maschinen erster Art mit Ebonitscheiben. Sie erregen sich ohne diametralen Conductor nicht, was aber von der abnormen Stellung der Conductoren gegenüber den Fenstern herrühren kann (vergleiche Riess, Neutrale Kämme). Der diametrale Conductor kann durch ein Gasrohr ersetzt werden, aus dessen Enden zwei Gasflammen herausbrennen. Die Flamme an der negativen Seite der Scheibe wird angezogen, an der positiven abgestossen. Auch Doppelmaschinen mit Ebonitscheiben nach der Poggendorff'schen Construction. Die bewegliche Scheibe kann durch die Hand gerieben und elektrisch gemacht werden (Pogg. Ann. **156**, p. 288, 1875*). — Ebonit wurde bereits im Jahre 1867 von Schlösser (Pogg. Ann. **156**, p. 496, 1875) und Holtz (Pogg. Ann. **157**, p. 436, 1876*) angewandt. Die schnelle Veränderung desselben ist seiner allgemeinen Verwendung hinderlich.

Bertsch, Statt der festen Scheibe werden mehrere isolirte und durch Reiben dauernd elektrisirte Ebonitplatten hinter der drehbaren Scheibe aufgestellt, an der die Elektroden mit den Kämmen stehen. Der Apparat ist ein Elektrophor mit rotirendem Deckel.

Poggendorff, Vergeblicher Versuch der Umkehrung der Ströme der Elektromaschine zweiter Art durch Einströmen von Elektricität in einen Kamm. Berl. Monatsber. 1871, p. 535*; Pogg. Ann. **145**, p. 1, 1872*.

Poggendorff, Erregung einer Maschine durch den Strom einer anderen, mit und ohne Anwendung des diametralen Conductors bei einer oder beiden; desgl. durch geladene Flaschen. Berl. Monatsber. Jan. 1869*; Pogg. Ann. **136**, p. 174*. Poggendorff, Wirkung des diametralen Conductors. Berl. Monatsber. 1870, p. 275*; Pogg. Ann. **141**, p. 161*.

Poggendorff, Elektromaschine zweiter Art. Hin- und Herdrehung der Vorderscheibe mit und ohne diametralen Conductor; Veränderung der Lage der Metallbügel während der Drehung. Desgl. Wirkung bei recht- und rückläufiger Rotation; Erregung durch eine Hülfsmaschine. Berl. Monatsber. 1874, p. 51*; 1875, p. 53*; Pogg. Ann. **153**, p. 80, 1874*; **156**, p. 78, 1875*.

Musaeus, Elektromaschine zweiter Art. Ausser den 4 Kämmen trägt die Scheibe noch einen diametralen Hülfsconductor an der vorderen, zwei Kämme an der hinteren Scheibe, welche durch Metallbügel mit denen der Vorderscheibe verbunden sind, so dass sie $1/2$ Quadranten von ihnen abstehen (auch Benutzung eines kleinen Reibzeugs). Pogg. Ann. **143**, p. 285*; s. auch Pogg. Ann. **146**, p. 288, 1872*; auch Poggendorff, Berl. Monatsber. 1872, p. 817*; Pogg. Ann. **150**, p. 1, 1873*.

Schwedoff, Doppelmaschine mit Ebonitplatten, bei der die Belegungen und Spitzen jeder einzelnen Maschine durch mit einander verbundene Metall-

Zwischen den Elektrisirmaschinen, Influenzmaschinen u. s. f. einer-
its und den galvanischen Ketten andererseits besteht ein ganz wesent-
cher Unterschied. In ersteren werden die Elektricitäten durch eine
ussere Arbeit erzeugt; auf den Conductoren werden dieselben hierdurch
s zu einem solchen Potential angehäuft, dass sich die Elektricitäten
urch die Luft in Funken oder in anderer Weise ausgleichen. Da man
ese äussere Arbeit beliebig steigern kann, so vermag man auch, ab-
sehen von secundären Umständen, bei einem gegebenem Schliessungs-
eis die in einer bestimmten Zeit erzeugten Elektricitäten beliebig zu
rmehren und durch ihre Ausgleichung Arbeitsleistungen, sei es in
orm von mechanischen Durchbrechungen der Luft, sei es in Form von
rwärmung der Leiter in entsprechender Quantität hervorzurufen.

Ganz anders verhält es sich bei der galvanischen Kette. Die in
rem Schliessungskreis geleistete Arbeit wird durch den chemischen
ocess in der Kette selbst geliefert und die Quantität der bei letzterem
ch verbindenden resp. zersetzten Stoffe ist der Stromintensität propor-
onal, welche bei einem gegebenen Schliessungskreis eine durch die
eschaffenheit der Kette genau bestimmte Grösse ist. Die Arbeitslei-
ung der Kette ist also in einer gegebenen Zeit bei einem gegebenen
hliessungskreis eine ganz bestimmte und von aussen in keiner Weise
 verändern.

Es ist demnach durchaus nicht gestattet, wie es öfters geschehen
, die Elektrisirmaschinen mit galvanischen Ketten ohne alles Weitere
 parallelisiren.

Man kann sich zunächst davon überzeugen, dass zu der Elek-
icitätserzeugung in der Influenzmaschine eine bedeutende Arbeit ver-
aucht wird. Setzt man die drehbare Scheibe einer solchen Maschine
B. mit der Hand in Rotation und erregt sie, so bedarf man nun zur
rehung einer viel grösseren Kraft, man fühlt den sich entgegenstellen-
n Widerstand. Zieht man die Elektrodenkugeln auseinander, so wird

---

mme ersetzt sind, von denen je einer der rotirenden, der andere um 90°
n ihm entfernte der festen Scheibe gegenübersteht, Pogg. Ann. **144**, p. 597,
71*.

A. W. Holtz, Beschreibung verschiedener Maschinen, auch solcher, die
ch Art des Duplicators erregt werden, sowie anderer Influenzmaschinen, auch
it mehreren Kämmen und Belegungen. Berl. Monatsber. 1876, p. 501*; Pogg.
n. Ergänzgsbd. 8, p. 407, 431, 1878*.

Holtz, Zur Construction der Influenzmaschine. Mittheil. d. naturw. Ver-
s f. Neuvorpommern u. Rügen 1878, p. 72*.

Holtz, Zum Gebrauch der Influenzmaschine. Zeitschr. f. gr. Naturw.
, p. 124, 1881*.

Voss, Vereinigte Holtz'sche und Töpler'sche Influenzmaschine. Dingl.
urn. **237**, p. 476, 1880*.

Holtz, Influenzmaschinen für lange Funken. Zeitschr. f. angew. Elektri-
ätslehre **3**, p. 245, 1881*.

Holtz, Experimentelle Beiträge zur Theorie der Influenzmaschinen. Wied.
n. **13**, p. 623, 1881.



derselbe noch grösser, da nun auch das zum Funkenübergang erforderliche Potential erzielt werden muss.

Die Beziehungen zwischen der Drehungsgeschwindigkeit, der Arbeit 291
bei der Drehung, der Stromintensität und den Widerständen der Leitung sind von Rossetti[1]) für die Influenzmaschine studirt worden.

Eine gewöhnliche Holtz'sche Maschine ohne diametralen Conductor, deren feste Scheibe 60, deren bewegliche 55 cm Durchmesser hatte, wurde durch ein Uhrwerk mit Fallgewicht (3 bis 42 kg) getrieben, wobei neben der Scheibe der Maschine selbst ein Flügelrad als Regulator diente. Die Zahl der Umdrehungen wurde durch einen elektromagnetischen Zähler von Siemens und Halske, dessen Strom durch ein vom Uhrwerk getriebenes Rad unterbrochen wurde, und ein Chronometer gezählt. Der Strom der Maschine wurde durch ein gewöhnliches graduirtes Galvanometer für Thermoströme und einen Rheostaten geleitet, welcher aus vier parallelen, circa 1580 mm langen, 0,6 bis 0,8 mm weiten, mit destillirtem Wasser gefüllten Röhren bestand, die an ihren Enden in Ebonitnäpfchen tauchten. Die Röhren waren durch Auswägen mit Quecksilber calibrirt. Ein mit einem Regnault'schen Condensationshygrometer verglichenes Haarhygrometer gab die Feuchtigkeit der Luft an. Endlich wurde die zur Elektricitätserregung erforderliche Arbeit L gemessen, indem durch verschiedene Belastungen p oder p_1 des Uhrwerks mit und ohne Erregung der Maschine die Zahl n ihrer Umläufe constant erhalten wurde. Dann ist $L = const\, n\, (p_1 - p)$.

Bei den Versuchen wurde erst die Maschine in Bewegung gesetzt, dann durch Berühren eines der Kuchen mit einer Leydener Flasche erregt und die Galvanometerablenkung sowie die Umlaufszeit bestimmt.

Im Allgemeinen wuchs die Stromintensität i cet. par. etwas schneller als die Zahl n der Umdrehungen der Scheibe in der Secunde. Die auf die Elektricitätsentwickelung verwendete Arbeit L ist aber stets der Stromintensität proportional.

So war z. B., als die Gewichte in Kilogrammen, die Arbeit in Meterkilogrammen, die Stromintensität in Weber'schen elektromagnetischen Einheiten gemessen wurden:

$n =$	3,32	4,72	5,59	6,47	7,43
$p_1 - p =$	9,13	9,53	10,57	10,78	11,06
$i =$	7,70	12,05	15,80	19,80	22,20
$10^4\, L =$	1127	1725	2265	2675	3150
$10^3\, n/i =$	417	392	354	339	334
$10^4\, L/i =$	146	143	143	140	142

Bei verschiedenen relativen Feuchtigkeitsgraden F war:

---

[1]) Rossetti, N. Cimento 12, p. 89, 177, 1874*; Pogg. Ann. 154 1875*.

$F =$	0,36	0,49	0,54	0,69
$10^3 n/i =$	296	306	333	367
$10^4 L/i =$	186	180	164	143

Im Allgemeinen wird also an feuchten Tagen mehr Elektricität bei icher Arbeit und weniger bei gleicher Drehungsgeschwindigkeit ergt.

Mit wachsendem Abstand d der festen und beweglichen Scheibe ibt die Zahl der Umdrehungen der Scheibe bei gleicher Belastung ie Erregung nahe dieselbe; mit der Erregung nimmt sie ein wenig die Stromintensität ein wenig ab, ebenso die in der Secunde veruchte Arbeit. So ist z. B., wenn t die Zeit von n Umdrehungen ist:

d	2	4	6	8
n	4,7	5,0	5,1	5,2
i	15,6	15,5	15,1	14,7
$10^3 L/t$	256	254	249	247

Bei wachsendem Widerstand nimmt bei gleicher Belastung p die ıl n der Umdrehungen, also auch die Arbeitsleistung in der Secunde und ebenso die Stromintensität. So war z. B.:

$p =$	16,258		21,258		31,86	
	n	i	n	i	n	i
ohne Widerstand	3,22	7,70	4,72	12,05	6,47	19,10
2 Röhren	—	—	4,28	7,25	—	—
4 Röhren	2,75	4,25	4,05	4,78	6,15	7,00
i_4/i	—	1,81	—	2,52	—	2,73

Die Werthe i und i_4 bezeichnen die Intensitäten bei Einschaltung ı keiner und von 4 Röhren. Das Verhältniss i_4/i steigt mit der Roonsgeschwindigkeit.

Um also bei grösserem Widerstand die Stromintensität constant zu alten, muss entsprechend die Rotationsgeschwindigkeit vermehrt ·den.

Berechnet man die bei verschiedenen Widerständen bei der gleichen astung p für die Elektricitätserregung verwendete Arbeit L, so ändert ı nach Bouty[1]) Ln, d. h. die in der Secunde ausgegebene Arbeit nicht eutend. So ist z. B. für $p = 21{,}258$, wenn der Widerstand resp. ch 0, 2, 4 Röhren gebildet wird, $nL = 4{,}72 \,.\, 9{,}238 = 43{,}604$; 8 . 10,858 = 46,472; 4,05 . 11,658 = 47,214.

Vergleichen wir diese Resultate mit den bei einer galvanischen Kette altenen, so zeigen sich sehr wesentliche Unterschiede.

---

[1]) Bouty, J. de Phys. 4, p. 135, 1875*.

Die durch einen galvanischen Strom von der Intensität i in einem Stromkreise von dem Widerstande r in der Zeiteinheit erzeugte Wärmemenge, welche der Arbeitserzeugung in der Kette in derselben Zeit entspricht, ist nach einem Gesetz von Joule (s. w. u.) proportional $i^2 r$, also proportional dem Quadrat der in der Zeiteinheit durch die Leitung hindurchgegangenen Elektricitätsmenge.

Bei den Elektrisirmaschinen und Influenzmaschinen ist die in der Zeiteinheit erzeugte und durch die Leitung abfliessende Elektricitätsmenge, ebenso wie die für die Elektricitätserregung verwendete Arbeit proportional der Drehungsgeschwindigkeit der Scheibe. Ist der eine Conductor der Maschine direct zur Erde abgeleitet, der andere durch eine längere Leitung, so wird fast ausschliesslich in letzterer, sowie in den verschiedenen Theilen der Maschine selbst diese Arbeit in Form von Wärme im Schliessungskreise und in den Funken, von mechanischer Zerreissung der Luft und der festen Theile der Elektroden geleistet. Diese Arbeitsleistung ist also hier der Stromintensität direct, nicht dem Quadrat derselben proportional.

Der Grund hiervon liegt meines Erachtens darin, dass die auf der Scheibe der Maschine und in den Conductorenkämmen (auch den Spitzen der Belegungen) angehäuften Elektricitäten sich nicht continuirlich mit einander ausgleichen, da zum Uebergang der Elektricitäten zwischen denselben ein endliches Potential erforderlich ist, welches jedesmal erst nach einer bestimmten Umdrehung der rotirenden Scheibe erreicht wird. Man kann dies nachweisen, indem man die Lichterscheinungen an der Scheibe in einem schnell rotirenden Spiegel betrachtet. Sie erscheinen darin discontinuirlich. Der Durchgang der Elektricität durch die Leitung geschieht somit in einzelnen, sehr schnell auf einander folgenden Entladungen.

Ist die Zwischenzeit zwischen den Entladungen noch hinlänglich gross, dass die Luft zwischen den Elektroden und der Scheibe dabei immer wieder auf ihren früheren Zustand zurückkehrt und bleiben die Elektroden und die Scheibe selbst unverändert, so ist für jede Entladung das gleiche Potential erforderlich und die durch die Leitung fliessende Elektricitätsmenge ist ebenso, wie die Gesammtarbeit, der Drehungsgeschwindigkeit proportional. — So ergeben es auch die Versuche von Rossetti.

Zugleich ist hierbei die Voraussetzung gemacht, dass der Widerstand der Leitung klein genug sei, damit die bei jeder Entladung in sie eintretende Elektricitätsmenge bis zur nächsten Entladung völlig abgeflossen ist und keine freie Elektricität mehr an den Unterbrechungsstellen verbleibt. Ist letzteres nicht der Fall, so ist zum Uebergang der Elektricitäten ein grösseres Potential und eine grössere Arbeitsleistung erforderlich. In der Leitung muss sich dann bei jeder Entladung so viel freie Elektricität an der Unterbrechungsstelle anhäufen, dass in Folge des grösseren Potentials daselbst und des grösseren Potentialabfalls in

r Leitung ersteres bis zur neuen Entladung jedesmal wieder auf das
›iche Niveau gesunken ist.

Könnte man annehmen, dass bei verschiedenen Widerständen letzte-
ı Potentialniveau der Zeit zwischen zwei Entladungen proportional ist,
d ebenso auch das auf der anderen Seite der Unterbrechungsstelle für
ıe neue Entladung herzustellende Potential, so würde cet. par. bei der
›ichen Drehungsgeschwindigkeit die in derselben Zeit geleistete Ar-
it constant sein, wie auch aus den Berechnungen von Bouty folgt[1].

Abweichend von diesen Anschauungen hat Rossetti die Leistungen
r Influenzmaschine viel mehr denen der Kette entsprechend dem Ohm'-
ıen Gesetz parallelisirt. Er nimmt an, dass die Maschine eine elektro-
›torische Kraft E liefere, welche in ihren inneren und äusseren Wider-
ınden $R + r$ einen Strom von der Intensität i erzeuge, so dass
$= E/(R + r)$ ist. Aus seinen Versuchen mit eingeschalteten Glas-
ıren voll Wasser folgert er, indem er $i = E/R$, $i_4 = E/(R + r_4)$
;zt, dass für $n = 2{,}75$ $R = 2{,}053\, r_4$ ist. — Aehnlich folgt für:

$n =$	2,75	4,05	5,17	6,15
$R =$	2,053	0,398	0,732	0,665 . r_4

ist etwa gleich 586 . 10^6 Q.-E.

Der innere Widerstand der Maschine soll also mit wachender Rota-
nsgeschwindigkeit erst schnell, dann langsam abnehmen. Berechnet
ın danach $E = iR$, so erhält man bei jeder Reihe nahe constante
erthe; bei feuchtem Wetter wird E etwas kleiner.

Die elektromotorische Kraft E ist also cet. par. von der Drehungs-
schwindigkeit unabhängig.

Beim Maximaleffect der Holtz'chen Maschine in sehr trockner Luft
die elektromotorische Kraft etwa $5 . 10^4$ mal grösser als die des Da-
ell'schen Elementes bei sehr trockner Luft. Bei 8 Umdrehungen in
r Secunde würde der innere Widerstand $R = 570 . 10^6$, bei 2 Um-
:hungen $2810 . 10^6$ Q.-Einheiten betragen, wenn der specifische Wider-
.nd des Wassers gleich $300 . 10^6$ gegen den des Quecksilbers gesetzt
rd[2]).

Wir haben schon §. 293 angeführt, weshalb diese Betrachtungen
:ht wohl aufrecht zu erhalten sind.

Die Gewichte p und p_1, durch welche die Scheibe gleich schnell mit
d ohne Erregung gedreht wurde, betrugen bei $n = 5{,}88$, $4{,}69$, $2{,}92$

---

[1]) Um die Erscheinungen an der Influenzmaschine mit dem Joule'schen
wärmungsgesetze in Einklang zu bringen, nimmt Bouty (l. c.) an, die Ar-
tsleistung in der Maschine selbst sei eine Function der Drehungsgeschwindig-
t und Stromintensität, so dass also die gesammte Arbeitsleistung in ihr und
der Leitung gleich $f(i_1 n) + i^2 r$ wäre. — [2]) Rossetti, N. Cimento [2] 12,
205, 1874*.

und 1,83 Umdrehungen in der Secunde resp. $p = 37,06$, 31,86, 26,62, 21,46 und $p_1 = 17,47$, 12,71, 7,72, 4,60. Die Stromintensitäten waren dabei 21,0, 16,65, 10,0, 4,75. Da die Gewichte bei jeder Umdrehung 3,8341 mm fallen, ist also die für die Elektricitätserregung verwendete Arbeit resp. 0,416, 0,343, 0,212, 0,099 Meterkilogramm pro Secunde. Da ausserdem der Stromintensität Eins die Arbeit $487 \cdot 10^{-9}$ entspricht, so ist die im Strome gelieferte Leistung nur 232, 235, 230, $234 \cdot 10^{-7}$ von obiger Arbeit. Dieser Bruchtheil ist nahe unabhängig von der Drehungsgeschwindigkeit. Alle übrige Arbeit wird im Inneren der Maschine geleistet [1]).

Bei anderen Versuchen von Rossetti [2]) waren die Elektroden der Holtz'schen Maschine mit Hülfsconductor je mit der inneren und äusseren Belegung einer Leydener Flasche von 100 qcm Oberfläche verbunden. Bei einer bestimmten, durch einen selbstschreibenden Zähler und ein Metronom gemessenen Drehungsgeschwindigkeit der Scheibe wurde die Zahl der Funkenentladungen zwischen den Elektroden gezählt. Zugleich wurde die Feuchtigkeit der Luft durch ein mit dem Condensationshygrometer von Regnault verglichenes Haarhygrometer gemessen. 296

Mit den Elektroden waren ausserdem durch Drähte die kreisförmigen Stanniolbelege (16 cm Durchmesser) von rechteckigen (32 × 40 cm) ebenen und vertical gestellten Glasplatten verbunden, welche theils nur einseitig belegt und mit ihren freien Flächen durch Ebonitklammern aneinander gepresst, theils auf beiden Seiten belegt waren. Die Dicke derselben betrug 1,46 bis 3,45 mm. Mit wachsender Feuchtigkeit (57 bis 80°) nahm die für zu 100 Entladungen erforderliche Zahl der Umdrehungen der Scheibe (von 34,0 bis 53,0) zu. Bei constanter Drehungsgeschwindigkeit und Schlagweite war indess die gelieferte Elektricitätsmenge constant.

Bei Zunahme der Zeit einer Umdrehung von 0,01 bis 0,05 Secunden änderte sich die zur Erzeugung von 100 Funken erforderliche Zahl der Umdrehungen n nur von 45 bis 59. Bei genauen vergleichenden Versuchen ist demnach die Drehungsgeschwindigkeit besser constant zu erhalten. Mit wachsender Schlagweite s (4 bis 20 mm) nahm die für 100 Funken erforderliche Umdrehungszahl n von 19 bis 72 zu, n/s nahm dabei von 4,75 bis 3,6 ab. Bei kleinen Schlagweiten ist die für eine Entladung erforderliche Elektricitätsmenge (wie bei der Batterieentladung) der Schlagweite nahezu proportional.

Aehnliche Versuche hat Mascart [3]) angestellt, indem er zwischen 297
dem Conductor und der Erde eine Lane'sche Flasche einschaltete.

---

[1]) Versuche über die elektromotorische Kraft der Holtz'schen Maschine, deren Auslegung ebenfalls Einwände zulässt, siehe Roiti, N. Cimento [3] 3, p. 163*; 4, p. 79, 1878*; Beibl. 2, p. 416, 709*. — [2]) Rossetti, N. Cimento [2] 5 u. 6, p. 407*; 7 u. 8, p. 22, 1872*. — [3]) Mascart, Traité d'El. 2, p. 318, 1876*.

das für jede Schlagweite s erforderliche Potential V nach später zuführenden Versuchen bestimmt war, konnte nach Messung der Zahl ler Entladungen bei einer Umdrehung der Scheibe das Product ns l nV berechnet werden, welches letztere die wirkliche Leistung der schinen ergab. So war z. B.:

	$s = 2$		10		20	
	ns	nV	ns	nV	ns	nV
tz' Doppelmaschine mit Flaschen	2,38	2,28	2,32	1,93	2,60	1,53
„ „ ohne Flaschen	2,78	2,78	2,60	2,16	2,80	1,65
fache Holtz'sche Maschine . .	1,30	1,20	1,27	1,05	—	—
schine von Carré	0,41	0,41	0,40	0,34	—	—

Die Dicke der Scheibe einer Holtz'schen Maschine erster Art hat die Elektricitätserregung nach Poggendorff[1]) wenig Einfluss, wie erwarten, da die Wirkung der auf den Oberflächen des Isolators und Belegungen angehäuften Elektricitäten überwiegend die Leistung ingt. Legt man daher statt einer rotirenden Scheibe deren zwei über ander, so ändert sich bei gleicher Drehungsgeschwindigkeit weder die ige noch die Zahl der Funken.

Einige andere Messungen der Leistung der Influenzmaschinen sind folgenden:

Die Elektricitätsmenge, welche von einer Holtz'schen Maschine mit i Papierbelegungen und einer 400 mm grossen drehbaren Scheibe eugt wird, wurde von F. Kohlrausch[2]) unter Einschaltung einer chten Schnur durch ein mit den Elektroden verbundenes Galvanometer 5635 sorgfältig von einander isolirten Windungen gemessen. Diee war unabhängig von dem Abstand (4 bis 34 mm) der Aufsaugenme von der rotirenden Scheibe und bis zu einer Lineargeschwindigt von 3 m in der Secunde proportional der Drehungsgeschwindigkeit selben. Die Beschaffenheit der Atmosphäre hatte keinen merklichen fluss auf die Quantität der Elektricität, wohl aber auf das Maximum Funkenlänge. Bei grösster Drehungsgeschwindigkeit war die Stromensität $376 \cdot 10^{-6}$ Weber'sche elektromagnetische Einheiten, so s der Strom in 40 Stunden 1 ccm Knallgas entwickeln würde. — Eine inter'sche Maschine mit einer Scheibe von 600 mm Durchmesser ert bei gleicher Drehungsgeschwindigkeit nur 0,3 dieser Elektricitätsnge.

Bouchotte[3]) macht die feste Scheibe der Holtz'schen Maschine veglich, so dass sie sich um die Axe drehen kann, und bestimmt das

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. 152, p. 512, 1874*. — [2]) F. Kohlrausch, gg. Ann. 135, p. 120, 1868*. — [3]) Bouchotte, Compt. rend. 70, p. 993, 0*.



Drehungsmoment D, welches erforderlich ist, um sie bei der Drehung der beweglichen Scheibe in ihrer Lage zu erhalten. Ist die Zahl der Umdrehungen in der Minute n, so ist $2\pi Dn$ die in derselben Zeit gelieferte Arbeit A. Bei einem Abstand der Conductoren von 4 mm, während z Funken in einer Minute überspringen, ergiebt sich:

z	48	76	106	
n	279	444	622	
A	423,8	674,43	944,81	Gramm-Meter.

Die Funkenzahl, resp. die entwickelte Elektricitätsmenge und Arbeit ist also wiederum der Zahl der Umdrehungen proportional.

Mit einer Maschine zweiter Art mit entgegengesetzt rotirenden Schei- 301
ben hat Riecke[1]) Versuche angestellt. Der diametrale Conductor war entfernt; der den Spitzenkämmen entsprechende Ring hatte 112 mm inneren, 200 mm äusseren Halbmesser; ihr Abstand von der vorderen und hinteren Scheibe betrug resp. 4,1 und 5,4 mm, der Abstand der Scheiben selbst 1,34 mm. Die Intensität des Stromes bei verschieden schneller Drehung mit der Hand wurde durch eine Weber'sche Tangentenbussole mit bekanntem Reductionsfactor gemessen. Dabei ergab sich die während einer Umdrehung der vorderen Scheibe durch jeden Querschnitt des Verbindungsdrahtes der Elektroden fliessende positive Elektricitätsmenge e in elektrostatischem Maass bei verschiedenen Umdrehungszahlen n der vorderen Scheibe in der Secunde, der relativen Feuchtigkeit 0,43 bis 0,48 und der Temperatur 21,1 bis 21,9:

$n =$	0,625	1,251	2,502	5,003
$10^{-5}e =$	71,9	71,1	71,3	72,4

Also auch bei dieser Maschine ist die bei einer Umdrehung gelieferte Elektricitätsmenge von der Umdrehungszahl unabhängig.

Bei verschiedener, durch ein Hygrometer gemessener absoluter (f) und relativer Feuchtigkeit (ϱ) der Luft war die bei einer Umdrehung erzeugte Elektricitätsmenge:

$$n = 0{,}625 \quad 10^{-5}e = 94{,}8 - 146\,\varrho^2 = 92{,}0 - 0{,}51\,f^2$$
$$n = 1{,}251 \quad 10^{-5}e = 105{,}1 - 163\,\varrho^2$$
$$n = 2{,}502 \quad 10^{-5}e = 106{,}3 - 135\,\varrho^2$$

Aus den erst erwähnten und diesen Beobachtungen folgt die bei einer Umdrehung bei vollständiger Trockenheit erzeugte Elektricitätsmenge im Mittel gleich $101{,}6 \,.\, 10^{-5}$.

Bei den gewöhnlichen Elektrisirmaschinen ist die gelieferte Elektri- 302
citätsmenge, falls sie aus den Conductoren, etwa durch ein mit der Erde

[1]) Riecke, Wied. Ann. 13, p. 255, 1881*.

›undenes Galvanometer abfliesst, proportional der Drehungsgeschwin-
keit der Scheibe, wenn mit Steigerung derselben der Contact zwischen
ozeug und Scheibe nicht geändert wird. Die Ablenkung der Galvano-
ernadel ändert sich auch kaum bei Einschaltung längerer Drähte oder
ssigkeitssäulen; nur bedarf es einer grösseren Arbeit zur Drehung der
eibe, welche indess gegen die zur Ueberwindung des Reibungswider-
ıds erforderliche Arbeit ganz zurücktritt [1]) (vgl. §. 293). Ist der Con-
tor isolirt und müssen die Elektricitäten desselben durch eine Funken-
cke hindurchgehen, ehe sie in einer gut leitenden Bahn zur Erde
iessen, etwa indem man den Conductor mittelst einer Lane'schen
sche mit der Erde verbindet, so nimmt die Leistung mit wachsender
lagweite *s* ab. — Aus später zu erwähnenden Versuchen hatte Mas-
t [2]) das zu einer Entladung in der Schlagweite *s* erforderliche Poten-
V abgeleitet. Ist *z* die Zahl der Entladungen bei einer Umdrehung
Scheibe einer Ramsden'schen Maschine, so ergab sich danach die
entliche Leistung *z V*:

s	1	2	4	6	8	10	15	20
100.*z*	160	70	32	22	15	14,5	9,4	6,1
V	1	2	4	5,8	6,7	8,3	10,3	11,8
z V	1,6	1,4	1,28	1,27	1,0	1,2	0,97	0,72

Der Grund der Abnahme des Werthes *z V* ist wohl, dass zum Ueber-
ıg der Elektricität von der Scheibe zum Conductor eine bestimmte
entialdifferenz erforderlich ist; wenn also der Conductor bereits, wie
grösseren Schlagweiten, stark geladen ist, die Scheibe noch nach dem
rchgang durch die Aufsaugekämme elektrisch bleibt.

Um die von verschiedenen Maschinen gelieferten Elektricitäts-
ngen mit einander zu vergleichen, würde man am einfachsten und
ckmässigsten die eine der von ihnen gelieferten Elektricitäten direct
Erde ableiten, die andere zur Erde durch ein Galvanometer ab-
ömen lassen, dessen Draht mit einer dünnen Kautschukhülle umgeben
, so dass die Elektricitäten zwischen den Windungen nicht direct
ergehen können. Ist das Galvanometer auf absolutes Maass graduirt,
lässt sich berechnen, welche Elektricitätsmenge durch jeden Quer-
nitt seiner Drahtwindungen in der Zeiteinheit hindurchfliesst. — Statt
sen hat man meist indirectere Wege zur Bestimmung eingeschlagen.

So hat Mascart [3]) die Leistungen verschiedener Maschinen verglichen,
em er die Zahl der Entladungen einer in den Entladungskreis einge-
alteten Lane'schen Flasche bei 1 mm Schlagweite bestimmte. Dabei
ımt aber noch die veränderliche Capacität der jeweiligen geladenen

---

[1]) Gauss, Resultate des magn. Vereins 1837, p. 13*. Poggendorff, Pogg.
n. 134, p. 596, 1868*. — [2]) Mascart, Traité d'El. 2, p. 316 u. f.* — [3]) Mas-
rt, Traité 2, p. 321*.

Systeme in Betracht. Die Maschinen sind möglichst auf das Maximum ihrer Leistung gebracht. Das Reibzeug bei den Frictionsmaschinen ist stets grösser als der Aufsaugekamm und als nutzbare Oberfläche O ist die von den sämmtlichen Aufsaugekämmen in der Zeiteinheit überfahrene Oberfläche des Dielektricums gerechnet (welche also bei den Maschinen von van Marum, welche zwei Auffangekämme auf beiden Seiten haben, cet. par. vier mal so gross ist als bei Cylindermaschinen von Nairne). Bei der Holtz'schen Maschine sind ebenso beide Seiten der Scheibe gerechnet. So ist bei folgenden Maschinen, wenn d der Durchmesser der Scheibe, l die Länge der Kämme, n die Zahl der Umdrehungen in der Secunde bei der Maximalleistung, A_1 die Leistung bei einer Umdrehung, I die Stromintensität bei der Maximalleistung in Weber'schem elektromagnetischem Maasse (nach einer Berechnung von Rossetti[1]), A_s die Leistung in einer Secunde ist:

	d m	l m	A_1	O qm	$\frac{A_1}{O}$	n	A_s	$10^7 I$	$\frac{A_s}{O}$
Ramsden I	0,98	0,20	1	2,36	0,42	1	1	222	0,42
„ II	1,62	0,27	1,7	4,34	0,39	0,67	1,14	378	0,26
„ III	0,98	0,20	1	2,36	0,42	1	1	222	0,42
van Marum	0,85	0,15	1,40	1,74	0,80	1	1,4	311	0,80
Nairne	0,52	0,30	0,18	0,30	0,60	2	0,36	60	1,20
Holtz einfach	0,55	0,14	0,45	0,36	1,25	10	4,5	1000	12,8
„ doppelt	0,55	0,14	0,86	0,72	1,20	10	8,6	1900	12,3
„ zweite Art . .	0,30	0,09	0,23	0,24	0,97	10	2,3	511	9,7
Carré	0,50	0,13	0,21	0,29	0,72	10	2,1	333	7,2
Armstrong	—	—	—	—	—	—	2,4	533	—
Inductorium	—	—	—	—	—	—	13,0	2889	—
Poggendorff doppelt .	0,44	—	—	—	—	—	—	1265*)	—
Holtz doppelt	0,42	—	—	—	—	—	—	1282	—

*) Die letzten zwei Beobachtungen von Rossetti l. c.

Die Maschinen von Ramsden waren resp. mit Aufsaugekämmen (I und II) oder mit cylindrischen Aufsaugern (III) versehen. Die grosse Ueberlegenheit der Holtz'schen Maschinen über die alten Reibungsmaschinen, auch über die Armstrong'sche Dampfelektrisirmaschine, ist ersichtlich; ebenso dass das Inductorium noch grössere Elektricitätsmengen liefert[2]).

---

[1]) Rossetti, N. Cimento [2] 14, p. 5, 1875*. — [2]) Man könnte auch auf noch indirecterem Wege die absolute, von den Maschinen gelieferte

305 Die Elektrisirung von beweglichen Körpern durch genäherte elektrisirte Körper bedingt direct eine Abstossung der ersteren durch letztere. Dieselbe ist zur Hervorbringung von Rotationserscheinungen benutzt worden.

So setzte schon Franklin auf eine Spitze ein aus horizontalen, an beiden Enden mit Kupferkugeln versehenen Glasstreifen gebildetes horizontales Rad zwischen die mit den inneren Belegungen verbundenen Haken zweier entgegengesetzt geladener Leydener Flaschen. Indem sich die Kugeln an den Glasstreifen gleichartig mit den Haken der benachbarten Leydener Flaschen luden, wurden sie von ihnen abgestossen und begaben sich zu den um 980° entfernten, wo sie sich entluden und ihre Elektricität mit der entgegengesetzten vertauschten. Diesen Apparat bezeichnet Franklin als elektrischen Bratenwender[1]).

---

tricitätsmenge bestimmen, indem man Flaschen oder Batterien von bekannter Capacität C durch eine bestimmte Anzahl (n) Umdrehungen der Scheibe bis zur Entladung durch eine gegebene Funkenstrecke ladet und das zur Entladung erforderliche Potential V aus anderen Versuchen ableitet. Die durch eine Umdrehung gelieferte Elektricitätsmenge ist CV/n. Man könnte dann auch die in der Batterie angehäufte Energie etwa durch Schmelzung von verschieden langen Drähten bei der Entladung zu bestimmen versuchen, da diese Längen den Quadraten der Elektricitätsmengen proportional sind, und dann die dazu erforderlichen Wärmemengen zu schätzen versuchen. Da indess bei der Schmelzung der Drähte durch die Entladung nicht nur Wärme auftritt, sondern auch eine, eine grosse Menge der Energie verzehrende Zerstäubung der Drähte, welche schon weit unter dem eigentlichen Schmelzpunkte stattfindet, so ist schon deshalb eine derartige Berechnung nicht mit Sicherheit ausführbar. Vergleiche ähnliche Angaben bei Mascart, Traité d'Electr. 2, p. 325 u. flgde.

Eine eigenthümliche Art der gleichzeitigen Elektrisirung durch Reibung und Influenz hat Volpicelli (Compt. rend. 38, 351, 1854*) beobachtet. Schiebt man einen Siegellack-, Glas- oder Schwefelstab durch einen oder mehrere isolirte Metallringe, so nehmen die beiden Enden des Stabes entgegengesetzte Polarität an, der Glasstab am vorderen Ende positive, am hinteren negative, der Schwefel- und Siegellackstab umgekehrt, selbst wenn er nur an einer kleinen Stelle in seiner Mitte gerieben wird.

Wird ein 1,5 m langer, 0,03 m dicker Messingstab an seinem einen Ende auf 0,3 m Länge mit Harz überzogen und der Länge nach durch einen Messingring gezogen, so zeigen, wenn dabei der Stab am Harzende festgehalten, der Stab und Ring negative, die äussere Harzfläche positive Elektricität; und umgekehrt, wenn der Stab am Metallende festgehalten wird, die äussere Harzfläche negative Elektricität.

Wird das Harz durch Schwefel ersetzt, so ist die Polarität die entgegengesetzte (de la Rive, Arch. d. sc. phys. 28, 265, 1855*).

Nach Ratti wird im ersten Fall der Harzstab am erst geriebenen Ende negativ und der Metallring positiv, letzterer giebt dem anderen Ende seine positive Elektricität ab (Arch. 30, p. 242, 1855*; dagegen Fabri, ibid. 244*). Im zweiten Fall, wenn der Metallstab abgeleitet wird, wird das Harz aussen negativ geladen, unter dem Harz der Metallstab positiv influenzirt und die negative Elektricität desselben abgeleitet. Ist aber das Harz festgehalten, der Stab isolirt, so gelangt die positive Elektricität des Ringes an den Metallstab und neutralisirt die in ihm vertheilte negative. Unter dem Harz sammelt sich mehr positive Elektricität im Metallstab an, als nur der Influenz durch die im Harz erregte negative entspricht. Dadurch wird auf der Oberfläche des Harzes mehr negative Elektricität angezogen und positive frei, welche elektroskopisch nachzuweisen ist.

[1]) Franklin, Sämmtl. Werke, deutsch, Dresden 1780, 1, p. 53, Brief d. d. 28. März, 1768*.



Aehnliche Versuche lassen sich an der Holtz'schen Maschine anstellen. — Poggendorff[1]) führt einer um eine Axe drehbaren Scheibe von Ebonit oder gefirnisstem oder ungefirnisstem Glase von etwa 45 cm Durchmesser (der beweglichen Scheibe der Holtz'schen Maschine) durch zwei in der Richtung des Durchmessers liegende, diametral einander gegenüber stehende metallene Spitzenkämme entgegengesetzte Elektricitäten von einer anderen Holtz'schen Maschine zu und giebt ihr einen kleinen Anstoss nach einer Seite. Dann beginnt die Scheibe nach dieser Seite zu rotiren und erlangt bald eine Maximalgeschwindigkeit[2]). — Dasselbe geschieht, wenn der Scheibe vier Kämme in Abständen von 90° gegenüber stehen, welche abwechselnd mit dem positiven und negativen Conductor der Holtz'schen Maschine verbunden sind. Folgen erst zwei positive, dann zwei negative Kämme auf einander, so ist die Rotation sehr schwach. — Die Ursache dieser Rotation liegt in der Abstossung der einzelnen Stellen der Scheibe durch den gleichnamig elektrisirten, ihr Elektricität zuführenden und die Anziehung durch den gegenüberstehenden Kamm. Die Elektricitäten gleichen sich dabei zu gleichen Theilen auf den beiden Hälften der Scheibe aus. 306

Stellt man die beiden diametralen Kämme *a*, *b* bei dem ersten Versuch der Scheibe von entgegengesetzten Seiten gegenüber, so findet die Rotation unverändert statt, indem die auf die Scheibe gebrachten Elektricitäten durch dieselbe hindurch auf die entgegengesetzt geladenen Kämme wirken. Stellt man vier Kämme neben der Scheibe auf, z. B. die horizontalen hinter, die verticalen vor derselben, verbindet die letzteren durch eine Geissler'sche Röhre, die ersteren mit den Conductoren der Holtz'schen Maschine, so gehen dabei durch die Geissler'sche Röhre Entladungen, welche die Richtung des Influenzstromes angeben.

Dreht man die Kämme von ihrer radialen Stellung um einen Winkel von 45°, so dass ihre dem Mittelpunkt zugekehrte Seite gegen die Rotationsrichtung der Scheibe gekehrt ist, so ist die Wirkung in allen Fällen viel stärker. Die Lichtpinsel am positiven Kamm stehen dann immer noch rechtwinklig auf demselben, sie sind bei der Neigung von 45° am längsten; liegt der Kamm tangential, so verschwinden sie fast ganz, es kommt keine Rotation zu Stande. Bringt man auf der Seite der Kämme oder der entgegengesetzten Seite der Scheibe feste Platten aus Glas oder Pappe an, die ihr parallel ihrer ganzen Fläche

[1]) Diese Rotation ist zuerst von Holtz beobachtet. Poggendorff, Berl. Ber. 1869, 25. November, p. 754*; Pogg. Ann. 139, p. 513, 1870*. — [2]) Vergleiche einen ähnlichen Apparat von Gruel (Pogg. Ann. 144, p. 644, 1871*), den „elektrischen Tourbillon", wo einem cylindrischen oder kugelförmigen, um seine Verticalaxe drehbaren Glasgefäss von zwei gegenüber liegenden Seiten verticale Kämme gegenüber stehen. Werden letztere ebenfalls drehbar gemacht, so rotiren sie rückwärts. Siehe auch einen ähnlichen Apparat mit einer rotirenden horizontalen Scheibe von Christiansen, Pogg. Ann. 137, p. 490, 1869*.

der nur ihrer einen Hälfte gegenüber stehen, so wächst die Rotations-
eschwindigkeit der Scheibe sehr viel schneller als vorher zum Maximum.
ind die Platten hinter der Scheibe angebracht, die Kämme in schiefer
age, so kann man die Scheibe nur in der Richtung gegen die innere
eite des Kamms hin zur Rotation bringen; sind die Platten auf der
orderseite neben den Kämmen angebracht, so gelingt dies nach beiden
eiten bei allen Stellungen der Kämme, auch der tangentialen.

Diese Verstärkungen zeigen sich auch, wenn die Kämme der Scheibe
on entgegengesetzten Seiten gegenüber stehen; auch bei vier Kämmen;
es zeigt sich jetzt auch eine Rotation, wenn zwei auf einander folgende
er vier Kämme gleich geladen sind; auch wenn z. B. die horizontalen
ämme vor, die verticalen hinter der Scheibe liegen. Ist dabei der vor-
ere obere und linke hintere Kamm positiv, sind die beiden anderen
egativ, so rotirt, wenn man zwischen die hinteren Kämme Halbplat-
n schiebt, die Scheibe von vorn gesehen in der Richtung des Uhr-
eigers; schiebt man aber die Halbplatten zwischen die vorderen Kämme,
rotirt sie entgegengesetzt. Eine Verschiebung der Pole ändert
ichts.

Der Hälfte der Scheibe gegenüber gestellte Metallplatten verhalten
ich ähnlich; nur wenn eine volle Metallplatte hinter der Scheibe auf-
estellt wird, hemmt sie bei grosser Annäherung die Rotation, indem
ünkchen zu ihr überspringen. Dabei bemerkt man an den Kämmen
bwechselnd schwach leuchtende Pinsel und helle Punkte.

Werden die Spitzenkämme durch Metallscheibchen ersetzt, welche der
cheibe parallel sind, so erhält man kaum eine Wirkung, da keine Elek-
ricität ausströmt; mit Halbplatten von Glas oder Pappe entsteht nach
inem Impuls eine Rotation nach beiden Richtungen; nicht aber mit
ollen Nebenplatten. Im ersteren Falle erhält man um die Metallscheiben
inen Lichtkranz, welcher überwiegend nach der der Bewegung entgegen-
esetzten Seite ausgebildet ist.

Die Wirkung der Nebenplatten beruht darauf, dass sie durch In-
uenz die der Scheibe entgegengesetzte Elektricität erhalten und so-
iit die von den Kämmen aus geladenen Theile derselben anziehen.
Entfernen sich die Theile von den Platten, so hemmt diese Anziehung
ie Rotation weniger, als sie sie vorher befördert, wohl wegen eines
ventuellen Ausgleichs der Elektricitäten der Scheibe und der Neben-
latte. Aehnlich dürften Glas- und Pappscheiben wirken, die indess wohl
esentlich auch ihre Wirksamkeit der Verminderung der Elektricitäts-
erluste der Scheibe nach aussen verdanken.

Belegt man die Scheibe auf der Hinterseite ganz oder in einem ge-
chlossenen Ringe mit Stanniol, so rotirt sie nicht; hat der Ring zwei
iametrale Unterbrechungen, so zeigt sich die Rotation in Folge der ent-
egengesetzten Elektrisirung der beiden Hälften durch Influenz von den
Kämmen aus. Zwischen denselben springen dann bei nicht zu grossem
Abstand Funken über. Nebenplatten vergrössern hierbei sowohl die

Rotationsgeschwindigkeit wie die Helligkeit der Funken. Bei ruhender Scheibe springen keine Funken über.

Ladet man die von einander getrennten Kämme einer Influenz- 307
maschine erster Art durch eine andere Maschine, so geräth die Scheibe der ersten in gleicher Weise in Rotation, wie soeben beschrieben ist. Da hier die Wirkung zwischen der Vorderfläche der Scheibe und den Kämmen viel bedeutender ist, als zwischen der von den Belegungen auf die Hinterfläche übergetretenen schwächeren Elektricitäten, so rotirt die Scheibe nach einem Anstoss ziemlich gleich gut nach beiden Seiten.

Besitzt die Maschine einen schrägen Conductor und breite Belegungen, so rotirt die Scheibe, je nachdem der Conductor sich nach der einen oder anderen Seite den Kämmen zuneigt, also vor den Belegungen steht oder nicht, nur in der Richtung der an den Belegungen angebrachten Spitzen [wo dann also die Elektricität der Hinterfläche der Scheibe in Wirksamkeit tritt] oder nach beiden Seiten [1]).

---

[1]) Poggendorff, Berl. Monatsber. 1869, p. 754*; Pogg. Ann. 139, p. 173, 1870*. Wegen weiterer Details, die doch nur Variationen derselben Grunderscheinung sind, siehe die Originalabhandlung.



IV.

BEZIEHUNGEN

ZWISCHEN

ELEKTRICITÄT

UND

WÄRME.

Erstes Capitel.

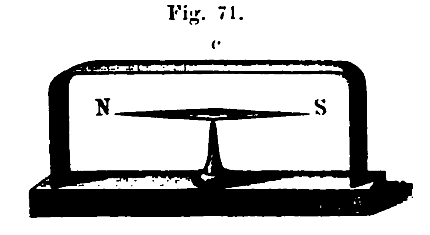
Erzeugung von Elektricität durch Temperaturänderungen.

I. Thermoströme zwischen zwei Metallen.

1. Allgemeine Resultate.

Bringt man einen Wismuthstab *ab*, Fig. 71, in metallische Be- 308
rührung mit den beiden Enden eines Bügels von Kupferblech *acb*, setzt in das so geformte Viereck eine Magnetnadel *NS* und stellt den ganzen Apparat in die Ebene des magnetischen Meridians, so dass die Magnetnadel sich gerade in dem Bügel befindet, so weicht dieselbe aus ihrer Lage, wenn man die Berührungsstelle *a* oder *b* erwärmt. Bezeichnet *N* den Nordpol der Nadel, so wird derselbe beim Erwärmen der Berührungsstelle *a* aus der Ebene des Papiers nach vorn, beim Erwärmen der Berührungsstelle *b* nach hinten hin abgelenkt. Diese Abweichung der Nadel zeigt an, dass sich beim Erwärmen der Löthstellen in dem geschlossenen Kreise der zwei Metalle ein Strom bildet, welcher durch die erwärmte Berührungsstelle vom Wismuth zum Kupfer fliesst [1]). Erkältet man dagegen die eine der Berührungsstellen, so ist die Ablenkung der Magnetnadel die entgegengesetzte wie vorher; es entsteht ein durch die erkältete Berührungsstelle vom Kupfer zum Wismuth fliessender Strom. Erwärmt oder erkältet man beide Berührungsstellen gleich stark, so zeigt

Fig. 71.



[1]) Seebeck, Gilb. Ann. 73, p. 115 u. 430, 1823*; Pogg. Ann. 6, p. 1, 133 u. 253. Die „thermomagnetischen" Ströme wurden bald nach Seebeck's Entdeckung auch von Yelin, Gilb. Ann. 73, p. 415*, und van Beck, Gilb. Ann. 73, p. 435* beobachtet.

ı kein Strom im Schliessungskreise. — Durch die Temperaturdifferen beiden Contactstellen entsteht also eine elektromotorische Kraft, welch öme erzeugt. Diese Ströme, welche mit dem Namen der thermo ktrischen Ströme oder Thermoströme bezeichnet werde l von Seebeck im Jahre 1823 entdeckt worden. Die elektromot he Kraft, durch welche dieselben hervorgerufen werden, bezeichn n mit dem Namen der thermoelektromotorischen Kraft.

Wir bezeichnen hierbei das Metall als thermoelektrisch positiv welchem durch die erwärmte Contactstelle der Strom hinfliesst, we s also an einem Elektroskop positive Ladung zeigen würde (ganz an , wie bei dem Volta'schen Fundamentalversuche Zink positiv geg pfer ist). So ist also bei dem beschriebenen Versuche Kupfer d rmoelektrisch positive, Wismuth das thermoelektrisch negative Metal

Viel stärker zeigen sich die Thermoströme, wenn statt des Kupfe gels ein Bügel von Antimon auf den Wismuthstab gelöthet wird.

Bei Combination verschiedener Metalle lassen sie sich alle in di enannte thermoelektrische Reihe ordnen, welche, von de rmoelektrisch negativen Körpern beginnend, nach Seebeck (l. c gende ist:

—	(Stickstoff-) Titan,	Molybdän,	Platin (verarbei
smuth,	Messing,	Kupfer,	tet),
kel,	Gold (90 Proc.),	Rhodium,	Cadmium,
balt,	Kupfer (käufl.),	Iridium,	Stahl,
lladium,	Quecksilber,	Gold (rein),	Eisen,
tin,	Blei,	Silber,	Arsen,
an,	Zinn,	Zink,	Antimon,
pfer (rein),	Platin,	Cementkupfer,	Tellur.
ngan,	Chrom,	Wolfram,	+

Nach Hankel[1]) stellt sich die Reihe der Metalle wie folgt:

—	Quecksilber,	Kupferdraht,
Natrium,	Platin,	Zink,
Kalium,	Gold,	Silber,
Wismuth,	Messing,	Cadmium,
Neusilber,	Kupfer,	Eisen,
Nickel,	Zinn,	Antimon.
Kobalt,	Aluminium,	+
Palladium,	Blei,	

Nach Versuchen von W. Thomson[2]) ordnet sich die Reihe m uschluss des Aluminiums (zwischen + 10 und 32° C.): — Wi

[1]) Hankel, Pogg. Ann. 62, p. 197, 1844*. — [2]) Thomson, Report of t itish Association 1855; Pogg. Ann. 99, p. 334, 1856*. (Nach Gore, Che ntralbl. 1856, p. 415*, steht Aluminium zwischen Blei und Zinn.)



muth, Platin I, Aluminium, Zinn, Blei, Platin II, Kupfer, Platin III, Zink u. s. f. +. Platin I, II, III sind verschiedene Platindrähte.

Nach Hillebrand und Norton[1]) folgen sich zwischen 0 und 200°: Eisen, Lanthan, Cer, Didym, Magnesium.

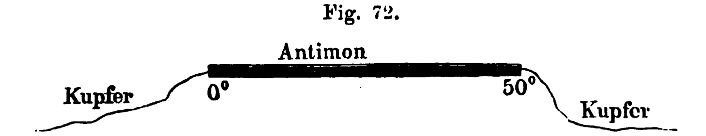
Die thermoelektrische Reihe mit Einschluss des Indiums ist nach Erhard[2]) für Temperaturdifferenzen von 0 bis 5 resp. 10°: — Al, Sn, Ir, Zn, Ag, Au, Cu, Fe +; von 0 bis 98,6°: Al, Sn, Au, Zn, In, Ag, Cu, Fe +.

Aehnliche Reihen sind wiederholt angegeben worden[3]); sie stimmen aber nicht genau überein, da die Structur der Körper und geringe Beimengungen, sowie auch die Grösse der Temperaturdifferenzen der Contactstellen auf ihre Stellung von allergrösstem Einfluss sind.

So nehmen die verschiedenen Verbindungen des Eisens mit Kohle verschiedene Stellen ein; z. B. steht nach Seebeck gelber Stahl hinter Zinn und Blei und einer bestimmten Sorte Kupfer nach der positiven Seite des Antimons; Roheisen vor denselben nach der negativen Seite des Wismuths. — Joule[4]) fand die Reihe der verschiedenen Eisensorten + Schmiedeeisen, Stahl, Kupfer [auch Bronze][5]), Gusseisen. — Beim Erwärmen der Contactstelle von Eisen und Kupfer entstehen daher je nach der Sorte des verwendeten Eisens entgegengesetzt gerichtete Ströme.

Die thermoelektrische Reihe hat noch eine weitere Bedeutung. Ver- 310
schraubt man z. B. mit den beiden Enden des Kupferdrahtes eines Gal-

Fig. 72.



vanometers die Enden eines Antimonstabes, Fig. 72, und erwärmt die eine Contactstelle auf 50° C., während die andere auf 0° C. erhalten wird, so bemerkt man am Galvanometer einen bestimmten Ausschlag. Bringt

Fig. 73.

man nun zwischen den Antimonstab und den einen Kupferdraht einen Zinnstab, Fig. 73, und erwärmt die zwei Contactstellen zwischen Antimon und Zinn sowie Zinn und Kupfer auf 50° C., während man die Contactstelle des Kupferdrahtes und Antimonstabes auf 0° C. erhält, so zeigt

---

1) Hillebrand und Norton, Pogg. Ann. 156, p. 474, 1875*. — 2) Erhard, Wied. Ann. 14, p. 504, 1881*. — 3) Cumming, Annals of Phil. Sept. 1823, p. 177*; Schweigg. J. 40, p. 317* u. Andere. — 4) Joule, Phil. Mag. [4] 14, p. 226, 1857*. — 5) Arnould Thénard, Compt. rend. 62, p. 953, 1864*.

das Galvanometer denselben Ausschlag wie vorher (wenn die Vermehrung des Widerstandes durch den neu eingefügten Zinnstab gegen den des gesammten Schliessungskreises verschwindet, der Zinnstab also kurz und dick ist).

Die elektromotorische Kraft, welche beim Erwärmen der beiden Löthstellen Kupfer-Zinn und Zinn-Antimon zusammen erzeugt wird, ist also gleich der elektromotorischen Kraft der Löthstelle Kupfer-Antimon.

Man erhält die gleiche elektromotorische Kraft, mag man n Metalle der thermoelektrischen Reihe hinter einander in den Schliessungskreis eines Galvanometers einfügen und alle ihre $n-1$ Contactstellen erwärmen oder erkälten, oder nur unmittelbar die Endglieder der Reihe der Metalle aneinanderfügen und ihre eine Contactstelle um ebenso viel erwärmen oder erkälten.

Deshalb wird auch die beim Erwärmen der Berührungsstelle zweier an einander gepresster Metalle erzeugte thermoelektromotorische Kraft nicht geändert, wenn man sie daselbst durch irgend ein Loth zusammenlöthet und die Löthstelle erwärmt.

Man kann daher die Stellung der Metalle in der thermoelektrischen Reihe auch untersuchen, wenn man nur je zwei derselben in Drahtform an dem einen Ende vereint, die freien Enden der Drähte mit dem Galvanometer verbindet, diese Verbindungsstellen auf 0° erhält, die Löthstelle erwärmt und die Richtung des Stromes bestimmt. — Auf diese Weise sind die oben angegebenen thermoelektrischen Reihen aufgestellt worden.

311 Man bezeichnet eine Combination von zwei an einem Ende zusammengelötheten Drähten, welche bei ihrer Einschaltung in irgend einen Schliessungskreis und bei Erwärmung oder Erkältung ihrer Löthstelle einen galvanischen Strom geben, mit dem Namen eines Thermoelementes oder einer Thermokette.

Verbindet man verschiedene Thermoelemente mit einem Galvanometer und macht den Widerstand des Schliessungskreises gleich, oder kann man den Widerstand der Thermoelemente gegen den des Galvanometerdrahtes vernachlässigen, so sind die aus dem Ausschlage der Nadel des Galvanometers berechneten Intensitäten der Ströme proportional den thermoelektromotorischen Kräften der Thermoelemente bei der Erwärmung ihrer Löthstelle um eine bestimmte Anzahl Grade [1]).

[1]) Die durch Reibung zweier Metallplatten, welche mit den Enden des Galvanometers verbunden sind, erzeugten Ströme (Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. 38, p. 113, 1828*; Pogg. Ann. 13, p. 619*; Erman, Arch. 5, p. 477, 1845*; auch Blyth, Nature 22, p. 330, 1880*) rühren von der dabei stattfindenden Wärmeentwickelung her. Auch haben sie dieselbe Richtung, wie wenn die Berührungsstelle der beiden Metallplatten direct erwärmt wird. Wenn beim Zusammenschlagen der auf einander gelegten Metalle kein Strom entsteht, so ist

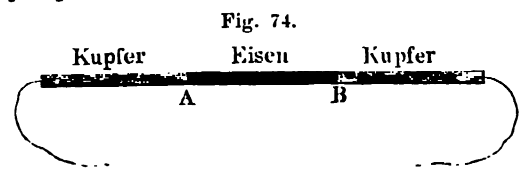




Wir betrachten zunächst den Einfluss geringer Temperaturdifferenzen auf die thermoelektromotorische Kraft der Thermoelemente. 312

Wird die eine Löthstelle A zweier Metalle, welche, z. B. wie in Fig. 74 ein Eisenstab und zwei Kupferstäbe, zusammengefügt sind, auf 0^0 erhalten, die andere Löthstelle B auf eine höhere Temperatur T gebracht, so ist innerhalb gewisser enger Grenzen die dabei auftretende thermoelektromotorische Kraft E_T der Temperatur T proportional.

Fig. 74.



Wird jetzt auch die erste Löthstelle A von 0^0 auf eine höhere Temperatur t gebracht, so vermindert sich die elektromotorische Kraft auf den Werth E_{T-t}. Es verhält sich dann:

$$T : T-t = E_T : E_{T-t} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 1)$$

---

dies kein Gegenbeweis, da die hierbei an der Berührungsstelle entwickelte Wärmemenge viel kleiner ist als beim Reiben.

Gaugain (Compt. rend. **36**, p. 541, 1853*; Ann. de Chim. et de Phys. [4] **6**, p. 31, 1865*) hat in eine Kupferplatte ein aus einem Kupfer- und einem Eisendraht bestehendes und mit einem Galvanometer verbundenes Thermoelement eingelassen. Die Kupferplatte wurde eine Zeit lang (7 Minuten) auf einer Eisenplatte hin und her gerieben. Beide Platten waren ebenfalls mit einem Galvanometer verbunden. Dabei differirte die Intensität des Thermostromes, welcher in dem Thermoelement erregt wurde, höchstens um 2 bis 3 Galvanometergrade von der Intensität des direct zwischen den Scheiben erregten Stromes. — Hierdurch ist unmittelbar der Beweis geliefert, dass die sogenannten triboelektrischen Ströme thermoelektrischen Ursprungs sind.

Auch die ziemlich unbestimmten Ströme, welche man erhält, wenn zusammengelöthete Wismuth-Antimonstäbe oder gespannte Drähte von Eisen und Messing, deren Enden mit dem Galvanometer verknüpft sind, in Schwingungen versetzt oder auch nur gebogen werden, sind wahrscheinlich in Folge der ungleichen Dichtigkeit und ungleichen Erwärmung verschiedener Stellen der Drähte bei den Gestaltsveränderungen secundär thermoelektrischen Ursprungs (Sullivan, Phil. Mag. [3] **27**, p. 261, 1845*; auch Volpicelli, Compt. rend. **74**, p. 44, 1872*).

In einem Falle hat indess Blondlot (Compt rend. **91**, p. 882, 1880*; Beibl. **5**, p. 199*) wirkliche triboelektrische Ströme beobachtet. Mit dem einen Pol eines Capillarelektrometers wird ein angelassenes Selenstück, mit dem anderen eine Platinplatte verbunden. Wird das Selen mit dem Platin berührt, so erhält man keine Wirkung; reibt man das Selen am Platin, so erhält man eine bedeutende Ablenkung, die der durch ein Daniell'sches Element gleich sein kann, und einen Strom vom nicht geriebenem Selen zum geriebenen anzeigt. Andere Metalle oder Isolatoren geben, an einander gerieben, keine Ladung. Beim Erwärmen der Contactstelle des Platins und Selens geht der Thermostrom vom heissen zum kalten Selen, so dass also hier die Erwärmung nicht die Ursache der Ladung ist, wie bei anderen sogenannten triboelektrischen Strömen. Diese Ströme dürften vielleicht darauf beruhen, dass durch das Reiben die Structur des Selens sich ändert und das veränderte Selen gegen das Platin sich thermoelektrisch anders verhält als das gewöhnliche.

Innerhalb gewisser Grenzen ist also die elektromotorische Kraft der Temperaturdifferenz der Löthstellen direct proportional.

Unmittelbar folgt hieraus folgendes Resultat:

Wird die Löthstelle A nach einander auf t^0 und T^0 gebracht, die Löthstelle B auf 0^0 erhalten, so verhalten sich die elektromotorischen Kräfte:

$$E_t : E_T = t : T,$$

oder

$$E_T : E_T - E_t = T : T - t \quad \ldots \ldots \ldots \quad 2)$$

Nach der Proportion 1) muss also:

$$E_{T-t} = E_T - E_t$$

sein.

Wollte man annehmen, dass durch die Erwärmung jeder Löthstelle daselbst eine der Temperaturerhöhung entsprechende elektromotorische Kraft erzeugt wird, so entspricht auch die bei verschiedenem Erwärmen beider Löthstellen erhaltene Differenz der elektromotorischen Kräfte ihrer Temperaturdifferenz.

Das Gesetz der Proportionalität der Thermoströme mit der Temperaturdifferenz der Löthstellen der sie erregenden Metalle soll bei Palladium- und Platindrähten von 0 bis 350° C. gelten [1]). Nach Schinz [2]) ist dies indess nicht der Fall; auch tritt schon bei 448° C. eine Umkehrung der Stromesrichtung ein (s. w. u).

Bei anderen Elementen zeigen sich schon bei geringeren Temperaturdifferenzen Abweichungen von der Proportionalität der elektromotorischen Kraft mit der Temperaturdifferenz der Löthstellen, welche wir in einem besonderen Capitel betrachten.

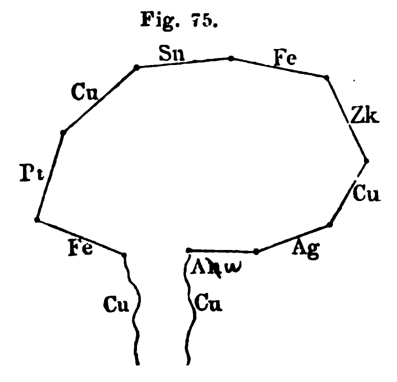
Um die thermoelektromotorischen Kräfte verschiedener Elemente bei geringen Temperaturdifferenzen der Löthstellen zu messen, schloss Becquerel [3]) zwischen die Enden des Kupferdrahtes eines Galvanometers eine Reihe von an einander gelötheten Drähten, Fig. 75, von: Eisen, Platin, Kupfer, Zinn, Eisen, Zink, Kupfer, Silber, Gold ein, und erkältete die zehn Löthstellen zwischen denselben auf 0° C. Das Galvanometer zeigte keinen Ausschlag. Die durch die Erkältung von je neun Löthstellen erzeugte elektromotorische Kraft war also gleich und entgegengesetzt der durch die Erkältung der zehnten Löthstelle erhaltenen. Erwärmte er jetzt eine Löthstelle nach der anderen auf 20° C., während die übrigen Löthstellen auf 0° C. abgekühlt blieben, so erhielt er die gleichen elektromotorischen Kräfte, wie wenn die beiden, an ihrer Löthstelle er-

1) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. 31, p. 386, 1826*. — 2) Schinz, Dingl. J. 177, p. 85, 1865*. — 3) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. 41, 353, 1829*; Pogg. Ann. 17, p. 545*.



wärmten Metalle auch an ihrer anderen Seite zusammengelöthet und dort auf 0° C. erkältet worden wären. Da beim Wechseln der erwärmten Löthstelle der Schliessungkreis ungeändert blieb, so verhielten sich die am Galvanometer abgelesenen Intensitäten der Ströme unmittelbar wie die elektromotorischen Kräfte E. Sie waren beim Erwärmen der Löthstelle von:

Fig. 75.



	E
Eisen-Zinn	31,24
Kupfer-Platin	8,55
Eisen-Kupfer	27,96
Silber-Kupfer	2,00
Eisen-Silber	16,20
Eisen-Platin	36,07
Kupfer-Zinn	3,50
Zink-Kupfer	1,00
Silber-Gold	0,50

Subtrahirt man z. B. die elektromotorischen Kräfte E Platin-Eisen — E Eisen-Kupfer = 36,07 — 27,96 = 8,11, so erhält man nahezu E Kupfer-Platin = 8,55, was den obigen Angaben entspricht.

Durch Subtraction der geeigneten Werthe kann man so die thermoelektromotorischen Kräfte E der verschiedenen Metalle finden, wenn sie zwischen Eisenstäbe eingeschaltet werden, und die eine Löthstelle auf 0°, die andere auf 20° gebracht wird. Dieselben sind für

	E		E
Eisen-Silber	26,20	Eisen-Kupfer	27,96
Gold	26,70	Zinn	31,24
Zink	26,96	Platin	36,00

Aus diesen Werthen lassen sich wiederum die thermoelektromotorischen Kräfte irgend welcher der genannten Metalle bei ihrer Verbindung mit einander und bei Erwärmung der einen Löthstelle auf 20° C. berechnen.

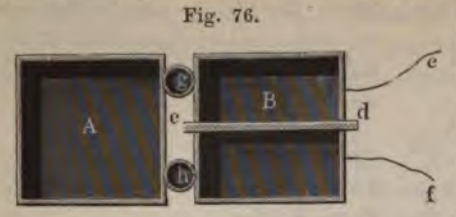
Auch Matthiessen[1]) hat die elektromotorischen Kräfte einer Reihe 314
von Thermoelementen bestimmt. Zwei Thermoketten, deren Löthstellen in zwei würfelförmige, mit warmem und kaltem Wasser gefüllte Kästen tauchten und durch Kautschukröhren vor der Berührung mit dem Wasser geschützt waren, wurden entgegengesetzt oder in gleicher Richtung in den Schliessungskreis eines Galvanometers eingefügt, und aus den jedesmaligen Ausschlägen nach der Bd. I, §. 618 mitgetheilten Methode das Verhältniss der elektromotorischen Kraft berechnet.

---

[1]) Matthiessen, Pogg. Ann. 103, p. 412, 1858*.

Waren die Metalle (g und h) nicht in Drähten von grösserer Länge zu erhalten, so wurden sie zwischen zwei Kästen von Kupferblech A und B, Fig. 76, geklemmt, deren einer A mit heissem Oel, deren anderer B mit kaltem Oel gefüllt war. Kasten B war durch eine isolirende Scheidewand cd in zwei Hälften getheilt, an welche beide die Leitungsdrähte e und f gelöthet waren. Die elektromotorische Kraft dieser Combination ist dieselbe, wie wenn die Metalle unmittelbar an einander gelegt und ihre Contactstellen auf die Temperatur der Kästen A und B gebracht worden wären. Das so gebildete Thermoelement wurde wie die übrigen behandelt. — Bei krystallinischen Metallen fielen die thermoelektromotorischen Kräfte etwas verschieden aus, je nachdem die Spaltungsebenen der Metalle gegen die Richtung des Stromes senkrecht (äquatorial) standen oder ihr parallel (axial) lagen.

Fig. 76.



Die thermoelektromotorische Kraft zwischen chemisch reinem Silber und Kupfer ist gleich 1 gesetzt. Dann sind die thermoelektromotorischen Kräfte gegen das Silber die folgenden:

Wismuth (käuflich, gepresster Draht)	+ 35,81
Wismuth, rein	32,91
Wismuthkrystall (axial)	24,59
Wismuthkrystall (äquatorial)	17,17
Kobalt Nr. 1 (gepresst)	8,98
Kalium (in Röhren gegossen)	5,49
Argentan (hart)	5,24
Nickel (eisenhaltig)	5,02
Kobalt Nr. 2	3,75
Palladium (hart)	3,56
Natrium (in Röhren gegossen)	3,09
Quecksilber (in Röhren eingeschmolzen)	2,52
Aluminium (Al 91,77, Si 2,34, Fe 5,89)	1,28
Magnesium	1,17
Blei	1,03
Zinn (rein, gepresster Draht)	1,00
Kupfer Nr. 1 (käuflich, weicher Draht)	1,00
Kupfer Nr. 2	0,92
Platin (käuflicher Draht)	0,72
Gold (rein, hartgezogener Draht)	0,61

ium	0,16
imon (rein, gepresster Draht)	0,04
er (rein, hartgezogener Draht)	0,00
kohle	— 0,06
k (rein, gepresster Draht)	— 0,21
›fer (galvanoplastisch)	— 0,24
mium (Blech, rein)	— 0,33
imon (käuflich, gepresster Draht)	— 1,90
›ntium (gepresster Draht)	— 2,03
ıium (gepresster Draht)	— 3,77
en (ein Stück)	— 3,83
:ium (gepresster Draht)	— 4,26
imon (axial)	— 6,96
.imon (äquatorial)	— 9,43
her Phosphor	— 9,60
.imon (rein, gegossen)	— 9,87
lur	— 179,80
:n	— 290,00

Der Verfasser hat in ähnlicher Weise die thermoelektromotorischen 315
ifte zwischen verschiedenen Metallen gemessen, indem je zwei an einler gelöthete Drähte von etwa 5 mm Dicke zwischen die Enden des pferdrahtes eines Spiegelgalvanometers gebracht wurden, die Berühıgsstellen der Drähte mit den Galvanometerdrähten auf 0° durch Eis :ühlt, und die Löthstellen der Drähte allmählich erwärmt wurden. Der derstand der Drähte war gegen den des Galvanometers zu vernachsigen, so dass die Ausschläge desselben den elektromotorischen Kräf proportional waren. Dabei ergaben sich die bei 1° C. Temperatur'erenz erhaltenen thermoelektromotorischen Kräfte zwischen Eisen und

Stahl	(0,90)	} 2,74			
Silber	(3,64)				
Zink	(3,68)		} 0,125		} 0,90
Kupfer	3,81	} 0,59			
Zinn	(4,40)				
Messing	4,54			} 3,52	
Neusilber	7,67				

Die eingeklammerten Zahlen sind durch Rechnung erhalten.

Bemerkenswerth ist hier die sehr bedeutende elektromotorische Kraft ischen Stahl und Eisen (0,90), welche etwa siebenmal so gross ist als zwischen Zink und Kupfer (0,125).

Auch E. Becquerel[1]) hat die thermoelektromotorischen K[...] er Reihe von Metallen quantitativ bestimmt. Er formte aus denselben Stangen von 15 bis 30 cm Länge und 2 bis 10 mm Durchmesser, an deren Enden weiche Kupferdrähte befestigt waren. Die Enden waren in Blechröhren eingeschoben, welche in zwei Blechgefässe eingesetzt waren, von denen das eine auf der Temperatur von 0°, das andere auf 100° erhalten wurde. Die Blechröhren waren mit hinten zugeschmolzenen Glasröhren ausgefüttert. Die so gebildeten Elemente wurden mit einem Spiegelgalvanometer mit langem Draht verbunden und ihr Strom mit dem des Wismuthkupferelementes von Pouillet (§. 325, Fig. 79) verglichen, dessen Löthstellen auf 0 und 100° gebracht wurden. Die elektromotorische Kraft des letzteren war 0,004826 von der eines Daniell'schen Elementes D (Kupfer, Kupfervitriol, Zinkvitriol, amalgamirtes Zink), welche letztere als Einheit gesetzt sind.

So fand er die thermoelektromotorischen Kräfte gegen Kupfer:

lur	+ 0,03995 D
:imon	+ 0,00141
endraht	+ 0,000950 — 074
lmium	+ 0,000038
erdraht	+ 0,000026
pferdraht	0
k	— 0,000018 — 37
tin	— 0,000090 — 378
kohle	— 0,000142
n	— 0,000147
i	— 0,000187
ecksilber	— 0,000483
ladiumdraht	— 0,000820
usilberdraht	— 0,001260
keldraht	— 0,001630
altdraht	— 0,002240
smuth	— 0,003909

Die Vergleichung der thermoelektromotorischen Kraft anderer Thermoelemente mit der eines constanten Hydroelementes ergiebt folgende Werthe:

Setzt man die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes gleich Eins, so ist die elektromotorische Kraft des Thermoelementes Wismuth-Kupfer bei 100° Temperaturdifferenz der Löthstellen

[1]) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 8, p. 415, 1864*.



ach Wheatstone	= 0,00106
ach F. E. Neumann	= 0,00390
ach J. Regnauld	= 0,00286
ach E. Becquerel (l. c. §. 293)	= 0,00391
ieselbe ist gegen die elektromotorische Kraft eines Wollaston'schen Elementes nach Pouillet	= 0,00105
ie elektromotorische Kraft eines Elementes Kupfer-Neusilber ist bei 100⁰ Temperaturdifferenz der Löthstellen gegen die des Daniell'schen Elementes nach Wild .	= 0,00111
benso die elektromotorische Kraft eines Eisen-Neusilberelementes bei 10 bis 15⁰ Temperaturdifferenz der Löthstellen nach R. Kohlrausch	= 0,00015

Die Bestimmung von Wheatstone[1]) geschah durch Vergleichung ɜr Thermokette mit einer Kette von Kupfer, Kupfervitriol, Zinkamalam, indem jedesmal bei Einschaltung der Ketten in den Schliessungsreis des Galvanometers durch Einstellung des Rheostaten der Ausschlag er Galvanometernadel von 10⁰ auf 5⁰ reducirt wurde. — Pouillet[2]) estimmte den Widerstand einer Wollaston'schen Kette und reduirte die Intensität ihres Stromes durch Einschaltung von Platindraht benso weit, wie die Intensität des Stromes eines Kupfer-Wismuthlementes. Die Widerstände beider Stromkreise waren bestimmt woren. — Regnauld verglich die elektromotorische Kraft des Thermolementes mit der des Daniell'schen Elementes vermittelst seiner Thl. I, . 625 beschriebenen Methode. — Neumann[3]) verglich die elektroıotorische Kraft seiner Ketten vermittelst seiner Methode zur Bestimmung lektromotorischer Kräfte (Thl. I, §. 637). — Wild[4]) bestimmte die ektromotorische Kraft nach der Poggendorff'schen Compensationsethode. — Kohlrausch[5]) benutzte hierzu das elektroskopische Veralten der Ketten.

Die Legirungen der Metalle lassen sich zwischen die Metalle 318 ı die thermoelektrische Reihe einordnen. Dabei zeigen sie das merkürdige Verhalten, dass sie häufig nicht zwischen den Metallen stehen, us denen sie zusammengesetzt sind. So fanden wir schon das Messing ine Legirung von Kupfer und Zink) thermoelektrisch negativer als ink und Kupfer, und Neusilber (eine Legirung von Nickel, Kupfer, Zink) iel negativer als seine drei Bestandtheile.

Nach Seebeck[6]) nehmen einige Wismuth- und Antimonlegirungen ie folgende Stellung ein (die Zahlen bedeuten Gewichtstheile):

---

1) Wheatstone, Phil. Trans. 1842, 2, p. 317*; Pogg. Ann. 72, p. 525*. — Pouillet, Elémens de Physique [3] 1, p. 631*; Compt. rend. 5, p. 785. 837*; Pogg. Ann. 42, p. 297*. — 3) F. E. Neumann, vergl. Wild, Züric ierteljahrsschrift 2, p. 231*. — 4) Wild, Pogg. Ann. 103, p. 410, 18 Kohlrausch, Pogg. Ann. 82, p. 418, 1852*. — 6) Seebeck, Po p. 148, 1826*.

Wismuth,
3 Wismuth, 1 Antimon,
3 Wismuth, 1 Zink,
3 Wismuth, 1 Kupfer,
1 Wismuth, 1 Kupfer,
1 Wismuth, 3 Kupfer,
1 Wismuth, 1 Blei,
Silber,
1 Wismuth, 1 Zinn,
Zink,
3 Wismuth, 1 Blei,
1 Wismuth, 1 Antimon,
3 Antimon mit 1 Kupfer, Blei oder Zinn,
1 Antimon mit 3 Kupfer, Blei oder Zinn,
Nickel,
Zinn,
1 Wismuth, 3 Zink oder Blei,
Platin,
1 Wismuth, 3 Zinn,
Kupfer,
Stahl,
Stabeisen,
3 Wismuth, 1 Zinn,
1 Wismuth, 3 Antimon,
1 Antimon, 3 Zink,
Antimon,
1 bis 3 Antimon, 1 Zink.

319 Nach einer ausführlichen Untersuchung von Rollmann[1]) ist die Stellung einiger Legirungen in der thermoelektrischen Reihe die folgende:

Zinn-Wismuthlegirungen:

1 W ∞ Z	bis	1 W 4 Z	zwischen Zinn und Kupfer,
1 W 2 Z	„	1 W 1 Z	„ Zink und Eisen,
2 W 1 Z	„	4 W 1 Z	„ Eisen und Antimon,
8 W 1 Z	„	12 W 1 Z	unter Antimon.

Die positivste Legirung ist $14^{11}/_{12}$ W 1 Z, welche die chemische Zusammensetzung Bi_4Sn besitzt.

Weiterer Zusatz von Wismuth macht die Legirungen wieder negativer, so dass die Legirungen

16 W 1 Z bis 32 W 1 Z wieder näher an Antimon,
64 W 1 Z zwischen Antimon und Eisen,
128 W 1 Z zwischen Platin und Neusilber

stehen.

Der Wendepunkt in der Stellung der Legirungen scheint demnach durch die Bildung einer chemischen Verbindung bei einem bestimmten Gehalt an den gemischten Metallen bedingt zu sein.

Die Wismuthbleilegirungen zeigen in ihrer Stellung in der thermoelektrischen Reihe ähnliche Wendepunkte, wie die Wismuth-Zinnlegirungen. Diese Wendepunkte sind in der folgenden Zusammenstellung durch das Zeichen ⌒→ angegeben:

---

[1]) Rollmann, Pogg. Ann. **83**, p. 77; **84**, p. 275, 1851* und **89**, p. 90, 1853*.



— Wismuth, Neusilber, Zinn, 1 W 64 Bl bis 1 W 4 Bl, ⌣→ 1 W 3 Bl bis 1 W 2 Bl, ⌢→ 2 W 3 Bl, Kupfer, Zink, 1 W 1 Bl bis 3 W 2 Bl, ⌣→ 2 W 1 Bl bis 4 W 1 Bl, Zink, Kupfer, 8 W 1 Bl, Zinn, Platin, 16 W 1 Bl, Neusilber.

Aehnliche Umkehrungen zeigen auch die Antimonbleilegirungen:

— Zinn, 1 A 16 Bl, Kupfer, 1 A 8 Bl, Silber, Zink, 1 A 4 Bl bis 1 A 1 Bl, ⌣→ 2 A 1 Bl bis 3 A 1 Bl, ⌢→ 4 A 1 Bl bis 16 A 1 Bl, Eisen, 32 A 1 Bl.

Die Zinnbleilegirungen stehen meist zwischen Kupfer und Zinn:

Kupfer, 1 Z 4 Bl bis 4 Z 1 Bl, ⌣→ 1 Z 64 Bl bis 1 Z 8 Bl, Kupfer.

Die Antimonzinnlegirungen ordnen sich wie folgt:

+ Antimon, Eisen, 8 A 1 Z bis 1 A 2 Z, Zink, Silber, 1 A 4 Z, Kupfer, 1 A 8 Z bis 1 A 32 Z, Zinn.

Die Antimonwismuthlegirungen haben zum Theil die Eigenthümlichkeit, jenseits des Wismuths zu stehen, wie folgt:

+ Antimon, 16 A 1 W bis 4 A 1 W, Eisen, 2 A 1 W, Zink ... Neusilber, 1 A 1 W bis 1 A 4 W, Wismuth, 1 A 8 W bis 1 A 32 W, ⌣→ 1 A 64 W, Wismuth.

Die negativste Stellung soll nach E. Becquerel[1]) die Legirung 9 Aeq. Wismuth und 1 Aeq. Antimon (etwa 1 A 10 W) haben (siehe den folgenden Paragraphen).

Die Antimonzinklegirungen stehen ebenfalls zum Theil jenseits des Antimons:

— Zink, ∞ Z 1 A bis 2 Z 1 A, Eisen, 1 Z 1 A, Antimon, 1 Z 2 A ⌢→ 1 Z 2 A bis 1 Z 8 A.

Aehnlich verhalten sich nach E. Becquerel (l. c.) auch die Antimon-Cadmium-Legirungen.

Die Wismuth-Zink-Legirungen stehen alle zwischen Wismuth und Zink:

+ Zink, 16 Zk 1 W, Silber, 8 Zk 1 W, 4 Zk 1 W, Kupfer, 2 Zk 1 W, Blei, Platin, 1 Zk 1 W, Neusilber, 1 Zk 2 W bis 1 Zk 16 W, Wismuth.

Die Zink-Zinn-Legirungen stehen alle zwischen Zink und Zinn:

+ Zink, Silber, 128 Zk 1 Zn bis 4 Zk 1 Zn, Kupfer, 2 Zk 1 Zn, Kohle, 1 Zk 1 Zn bis 1 Zk 8 Zn, Zinn.

Die Zinkamalgame stehen zwischen Zink und Quecksilber:

+ Zink, 8 Zk 1 Quecksilber bis 3 Zk 1 Q, Silber, 2 Zk 1 Q bis 1 Zk 1 Q, Kupfer, Quecksilber.

---

1) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 8, p. 408 u. f., 1866*; Arch. N. S. 26, p. 239, 1866*.

Die Wismuthamalgame stehen, entsprechend den Beobachtu
n von Seebeck, zwischen Wismuth und Quecksilber. — Mit E
hung der Temperatur ändern die Legirungen oft ihre Stellung in d
ermoelektrischen Reihe. Auch ist dieselbe wesentlich von der Lag
ng der Krystalle in den mehr oder weniger krystallinischen Legiru
n bedingt.

Nach Matthiessen[1]) ist die thermoelektromotorische Kraft w
inem, hartgezogenem Silber gegen die Legirungen

32 Wismuth 1 Antimon (gegossen)	29,06
12 Wismuth 1 Zinn	13,67
2 Wismuth 1 Zink	22,70,

nn die Kraft zwischen Silber und Kupfer gleich Eins ist.

E. Becquerel hat die thermoelektromotorischen Kräfte eine
ihe von Legirungen gegen Kupfer bei den Temperaturen 0 und 100
r Löthstellen in gleicher Weise bestimmt, wie die der Metalle (§. 316
e elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes ist gleic
ns gesetzt.

Neusilber	— 0,00128
2 Gewichtstheile Antimon 1 Cadmium	+ 0,00622
5 Gewichtstheile Antimon 696 Cadmium [1])	0,02141
1 Gewichtstheil Antimon 1 Cadmium	0,01957
1 Gewichtstheil Antimon 1 Cadmium	0,00032

[1]) Gleiche Aequivalente.

5 Antimon 1 Zink (d)	+ 0,00302
3 Antimon 1 Zink (br, aber d)	0,00502
2 Antimon 1 Zink (br)	0,00461
5 Antimon 406 Zink [1]) (br)	0,00902
1 Antimon 1 Zink (sehr d)	0,00277
1 Antimon 2 Zink (sehr d)	0,00021
) Antimon 2 Zink 2 Eisen (sehr br)	0,00669
4 Antimon 5 Zink 1 Eisen (ziemlich d)	0,00434
5 Antimon 406 Zink 121 Wismuth [2]) (d)	0,00775

[1]) Gleiche Aequivalente, Schmelzpunkt 520 bis 525°. — [2]) Schmelzpunkt
30°. —

[1]) Matthiessen, Pogg. Ann. 103, p. 412, 1858*.



4 Antimon 2 Cadmium 1 Zink (sehr br)	+ 0,01380
806 Antimon 696 Cadmium 150 Wismuth[1] (d)	0,01300
4 Antimon 2 Cadmium 1 Zink 1 Blei (ziemlich br)	0,00731
4 Antimon 2 Cadmium 1 Zink 1 Zinn (ziemlich d)	0,00452
2 Antimon 0 Cadmium 1 Zink 1 Zinn (ziemlich d)	0,00423
12 Antimon 10 Cadmium 3 Zink	0,00345
Antimon	0,00141
10 Antimon 1 Tellur	0,00114
10 Antimon 1 Wismuth	0,00100
4 Antimon 1 Eisen (sehr hart und schmelzbar)	0,00041
8 Antimon 1 Magnesium	0,00031
8 Antimon 1 Blei	0,00014

[1]) Schmelzpunkt 425 bis 430°.

Kupfer	0
Wismuth	— 0,00391
2 Wismuth 1 Antimon	0,00295
4 Wismuth 1 Antimon	0,00463
8 Wismuth 1 Antimon	0,00573
10 Wismuth 1 Antimon[1])	0,00620
12 Wismuth 1 Antimon	0,00608
2 Wismuth 1 Zinn	+ 0,00074
10 Wismuth 1 Selen	— 0,00211
12 Wismuth 1 Zink	0,00273
12 Wismuth 1 Arsen	0,00422
1 Wismuth 1 Schwefelwismuth	0,00619

[1]) Schmelzpunkt 286 bis 307°.

Die Buchstaben *br* und *d* in der Tabelle bezeichnen, dass die verwendeten Legirungen brüchig oder dauerhaft sind.

Namentlich wird also die (positive) thermoelektrische Kraft des Antimons gegen das Kupfer durch Zusatz anderer Metalle stark erhöht, z. B. durch ein gleiches Aequivalent Zink bis auf das 6,4 fache, durch Zusatz von Cadmium und Wismuth bis auf das 9- bis 10 fache. Die negative thermoelektromotorische Kraft des Wismuths wird weniger verändert; so durch Zusatz von $^1/_{10}$ Antimon bis auf das 1,6 fache.

Besonders bemerkenswerth ist ferner die thermoelek-
einiger Schwefel- und Arsenmetalle und einiger

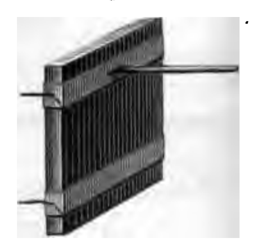
So fand schon Cumming (l. c. §. 309), dass Schwefelkupfer st[...]ativ ist. Hankel (ibid.) stellte folgende Reihe auf: — Kupferkies, [...]issgülden, Arsenikkies, Bleiglanz, Eisenglanz, Pyrolusit, Magnesium, [...]ium, Natrium, Wismuth u. s. f. —

Einige Bestimmungen der thermoelektromotorischen Kräfte der mi[t die]sen Stoffen gebildeten Elemente sind die folgenden:

Ein Pyrolusitstab, welcher an beiden Enden mit Platindraht [um]kelt war, ergab nach Bunsen[1]) beim starken Erhitzen des eine[n En]des in einer Gasflamme eine elektromotorische Kraft von etwa $^{10}/_{22}$ D.

Eine Kupferkiesplatte von 40 mm Breite, 70 mm Länge und [...]m Dicke, Fig. 77, auf welche im Abstand von 35 mm zwei platinplattirte Kupferfassungen geschoben waren, von denen die eine durch einen seitlichen Fortsatz von 9 mm Durchmesser mittelst einer Gaslampe über die Temperatur des schmelzenden Zinns hinaus erwärmt war, während die andere in Wasser abgekühlt wurde, zeigte durch Vergleichung mit einer Daniell'schen Kette *D* eine elektromotorische Kraft von $^1/_{10}$ *D*. — Der geschmolzene Kupferkies steht in der thermoelektrischen Reihe weit unter Wismuth.

Fig. 77.



Auch andere Schwefelverbindungen der Metalle zeichnen sich durch [...]e Stellung in der thermoelektrischen Reihe aus. So ist Schwefel[wi]smuth, mit dem man seiner Sprödigkeit wegen metallisches Wismuth [zus]ammenschmelzen kann, noch negativer als Wismuth. Die thermo[ele]ktromotorische Kraft Schwefelwismuth-Wismuth ist nach E. Becque[re]l (siehe den vorigen Paragraphen) mehr als 1,5 so gross, als die thermo[ele]ktromotorische Kraft Wismuth-Kupfer.

Eine sehr extreme Stellung in der thermoelektrischen Reihe nimmt [Ha]lbschwefelkupfer ein.

Schon Becquerel[2]) hatte im Jahre 1827 bemerkt, dass Kupfer[dr]ähte, welche mit Schwefelkupfer überzogen waren, sehr bedeutend gegen [an]deres Kupfer thermoelektromotorisch wirkten. Der Strom eines ein[zel]nen Elementes dieser Art vermochte bei einer Temperaturerhöhung von [...]0 bis 300° Kupfervitriol, salpetersaures Silberoxyd u. s. f. zu zersetzen.

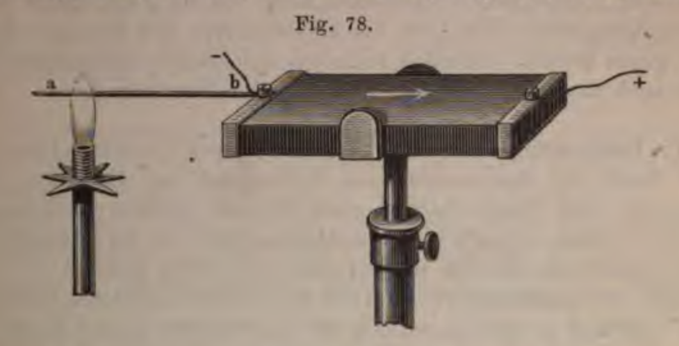
Das Halbschwefelkupfer ist äusserst positiv, wenn es ein wenig über [sei]nen Schmelzpunkt hinaus erhitzt und in Formen gegossen wird, so [da]ss die erstarrten Stücke eine faserige Structur zeigen. Es steht dabei [...]unter Tellur. — Ein Element Halbschwefelkupfer-Kupfer, dessen [Co]ntactstellen auf 0 und 100°C. erhalten werden, hat eine zehnmal so

[1]) Bunsen, Pogg. Ann. 123, p. 505, 1864*. — [2]) E. Becquerel, Ann. Chim. et de Phys. [2] 34, p. 157, 1827*.

grosse thermoelektromotorische Kraft wie ein Wismuthkupferelement bei gleicher Temperaturdifferenz der Löthstellen. Hat die eine Contactstelle die Temperatur von 25 bis 28°, die andere die des schmelzenden Bleies (320°), so ist die elektromotorische Kraft des Elementes etwa 0,06 bis 0,07 von der des Daniell'schen.

E. Becquerel[1]) hat thermoelektrische Elemente aus Platten von Schwefelkupfer von 19 bis 20 mm Breite, 11 bis 12 mm Dicke, 8 bis 12 cm Länge hergestellt, an deren beide Enden, Fig. 78, Neusilberdrähte

Fig. 78.



vermittelst Neusilberblechen angeschraubt sind, und deren eines Ende sich in der freien Luft befindet, während das andere einen seitlichen Fortsatz *ab* trägt, unter welchem eine Gasflamme brennt. Leider leitet das Halbschwefelkupfer ziemlich schlecht, so dass dadurch die Intensität der Ströme sehr geschwächt wird. Wird das Schwefelmetall wiederholt geschmolzen und erstarrt darauf in homogenen Massen, so ist es analog dem geschmolzenen Kupferkies sehr wenig wirksam. Werden solche Massen aber bei Dunkelrothgluth einige Stunden hindurch angelassen, so erlangen sie eine constante, stark positive elektromotorische Kraft. — Die Schwefelverbindungen von Silber, Zink, Antimon, Eisen, zeigen keine hervorragende Stellung.

Nach Stefan[2]) ist die elektromotorische Kraft folgender Thermo- 323
elemente im Vergleich zu der der Daniell'schen Kette D:

Blättriger Kupferkies-Kupfer	0,0385
Compacter „ „	0,1111
Pyrolusit „ „	0,0769
Kupfer- krystallisirter Kobaltkies	0,0385
Körniger Kobaltkies-Kupfer	0,0128
Kupfer-Schwefelkies	0,0637

---

[1]) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 8, p. 419, 1866*; Compt. rend. 61, p. 146, 1865*. — [2]) Stefan, Wien. Ber. 1865, Nr. 9; Pogg. Ann. 124, p. 633, 1865*.

Kupfer-Buntkupfererz 0,0716
Bleischweif-Kupfer . . . . 0,1111 — 0,1020
Bleiglanz-Kupfer 0,1020

Die Mineralien wurden auf das Ende eines Kupferstreifens und dr ein Draht gelegt, das Ganze mittelst einer Zwinge zusammengedrückt l der Kupferstreifen erwärmt. Die Ströme wurden an einem Galvaneter von grossem Widerstand gemessen. Bemerkenswerth ist neben grossen thermoelektromotorischen Kraft von Bleiglanz gegen Kupfer entgegengesetzte Verhalten des krystallisirten und körnigen Kobaltses gegen Kupfer. Aehnlich verhalten sich einzelne Bleiglanzstücke[1]. ehe auch das Capitel Thermoelektricität der Krystalle.)

Die Bestimmung des Widerstandes eines Thermoelementes tet durch die thermoelektrische Erwärmung und Erkältung seiner thstellen beim Hindurchleiten eines Stromes besondere Schwierigkei. Die dadurch erzeugte elektromotorische Kraft ist der Intensität i des durchgeleiteten Stromes proportional, also etwa gleich ki (s. w. u.). daher die elektromotorische Kraft des hindurchgeleiteten Stromes E, Widerstand in- und ausserhalb der Thermokette R und L, so ist

$$i = \frac{E - ik}{R + L} \quad \text{oder} \quad i = \frac{E}{R + (L + k)};$$

dass man bei Anwendung verschiedener Stromintensitäten i nach der m'schen Methode der Widerstandsbestimmung den gesuchten Widernd L immer um den constanten Werth k zu gross findet. Ein ganz icher Fehler ergiebt sich bei Anwendung der Wheatstone'schen

[1]) Eine grosse Menge von Mineralien hat auch Flight (Phil. Mag. [4] 30, 37, 1865*) auf ihr thermoelektrisches Verhalten untersucht. Wegen mangelter Temperaturbestimmung haben dieselben keine besondere Bedeutung. Negar als Wismuth erweisen sich ausser den schon erwähnten Stoffen namentlich nstein, Arseneisen, Tellurwismuth, Pechblende, Psilomelan, Selenblei, Hämapositiver als Antimon, Schwefeleisen (geschmolzen), Graphit u. s. f. Nach hrauf und Dana (Abh. d. Wien. Akad. [2] 69, p. 142, 1874*; Sillim. J. [3] p. 255, 1875*) sind u. A. a) die Verbindungen von Bi, Co, Ni, Pb meist elekegativ gegen Kupferdraht, b) Zusatz von Antimon vermindert, von Tellur mehrt die Negativität, c) Arsenide von Eisen sind negativ, die Sulfide posiTetradymit, Glaukodot, Mispickel, Skutterudit können positiv und negativ ı, ohne hemiëdrisch zu sein. Die angeschliffenen oder natürlichen hemiëchen Flächen haben auf das Verhalten z. B. bei Chalkopyrit und Tetrae: wenig Einfluss. Bei Kobaltit waren 242 Octaëder (specif. Gew. > 6,3) nega, 49 Cuben (specif. Gew. < 6,1) positiv, 32 Pyritoëder (specif. Gew. > 6,5) itiv, 20 negativ, Combinationen aller drei 115 negativ, 25 positiv. Homogene ite waren fast alle positiv, wenn ihr specif. Gew. etwa 4,87 bis 5,0 war, ativ, wenn es 5,0 bis 5,2 war. Nach Groth (Pogg. Ann. 152, p. 249, 1874*) l die Krystalle von Speiskobalt der Mehrzahl nach thermoelektrisch negativ en Kupfer, zum Theil aber positiv. Dieses übereinstimmende Verhalten mit ı Eisenkies und Kobaltglanz lässt voraussehen, dass alle drei Körper analog ammengesetzt sind (FeS_2; $[Co, Fe][AsS]_2$ und $[Co, Ni, Fe]As_2$).

Brücke [1]). Man kann denselben vermeiden, wenn man nach Beetz [2]) den durch die Thermosäule und das Galvanometer geleiteten Strom nur momentan durch einen Hebel schliesst und gleich darauf die Verbindung mit dem Galvanometer durch einen zweiten Hebel unterbricht, so dass die Stromintensität durch den ersten Ausschlag der Nadel (oder des Magnetspiegels) des Galvanometers gemessen wird. An einer 769 paarigen Neusilbereisensäule von R. Kohlrausch (§. 330), die ein wenig abgeändert war, fand z. B. Beetz in dieser Art $L = 36,722$, $k = 0,129$, an zwei Theilen derselben von 420 und 349 Elementen L resp. $= 19,621$ und $17,026$, $k = 0,068$ und $0,057$. Auf die Resultate von R. Kohlrausch selbst haben diese Abweichungen sehr wenig Einfluss.

Die Thermoelemente sind geeignet, Ströme von sehr constanter Intensität zu liefern, da man ihre Löthstellen leicht durch schmelzendes Eis und kochendes Wasser dauernd auf 0° und 100° erhalten kann. — Deshalb hat sich schon Ohm derselben zur experimentellen Begründung seines Gesetzes bedient. — Eine Form dieser Elemente, mit der man bequem constante Ströme erhalten kann, ist von Pouillet [3]) angegeben worden. 325

Ein ⊓förmiger Bügel a von Wismuth, Fig. 79, welcher auf einem Stativ befestigt ist, taucht mit seinen beiden Enden in zwei Blechcylinder. In dem einen derselben wird Wasser beständig im Sieden erhalten; der andere wird mit schmelzendem Eise gefüllt. An die verticalen Enden des Bügels a sind zwei Drähte von Kupfer gelöthet, welche mit den Leitungsdrähten des Schliessungskreises verbunden werden, durch welchen man den Thermostrom leiten will. Der Bügel und die Drähte sind gut lackirt.

Fig. 79.



Mit Hülfe dieser Thermoelemente hat Pouillet die Data des Ohm'schen Gesetzes unter Einschaltung verschieden langer und dicker Drähte in den Schliessungskreis wiederholt bestätigt. Die Versuche geben indess nach den Bd. I, §. 344 citirten Experimenten von Ohm keine neuen Resultate, weshalb wir sie nicht ausführlicher erwähnt haben.

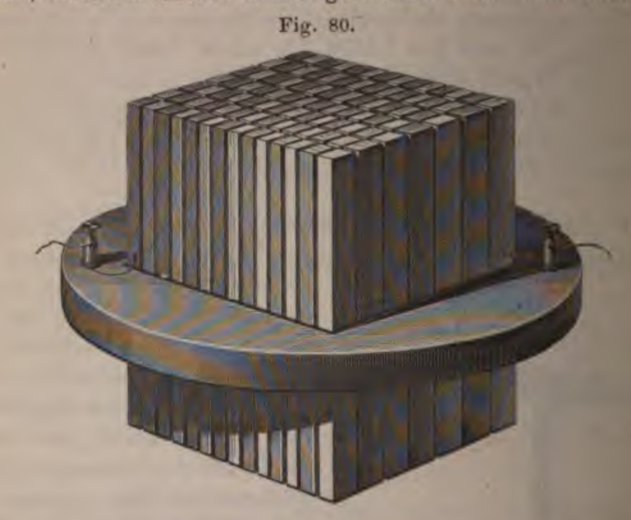
---

[1]) Derselbe Fehler wird bei einer Methode von Rolland (Compt. rend. 84, p. 1026, 1877*) gemacht, welche principiell mit der ersten Wheatstone'schen Methode (Bd. I, §. 622) zusammenfällt, nur dass der Brückendraht nicht den gleichen Widerstand wie das Galvanometer hat. — [2]) Beetz, Pogg. Ann. 129, p. 520, 1866*. — [3]) Pouillet, Traité de Phys. 3. édit. 2, p. 315*.

326 Bei der geringen elektromotorischen Kraft der Thermoelemente erhält man nur in Schliessungskreisen, welche dem Strom sehr kleine Widerstände darbieten, Ströme von etwas bedeutenderer Intensität. Da der Widerstand der Thermoelemente selbst meist sehr klein ist gegen den der übrigen, in die Schliessung eingeführten Körper, so kann man die Intensität des Stromes steigern, wenn man eine Anzahl Thermoelemente zur Säule zusammensetzt [1]).

Um eine solche „Thermosäule" herzustellen, löthet man eine Anzahl parallel liegender Wismuth- und Antimonstäbe von etwa 6 cm Länge und einem Querschnitt von 1 cm Breite und $^1/_2$ cm Dicke mit ihren abwechselnden Enden aneinander, wie in Fig. 80, in welcher die Wismuthstäbe hell, die Antimonstäbe dunkel gezeichnet sind. Man befestigt eine

Fig. 80.



solche Säule in einem Holzring und verlöthet die Enden derselben mit zwei Klemmschrauben, in welche man die Leitungsdrähte einfügt. — Erwärmt man die nach der einen Seite dieser Säule hin liegenden Löthstellen durch ein vorgelegtes heisses Blech oder einen gegengestellten Kasten voll kochenden Wassers und kühlt die andere Seite durch einen eben solchen Kasten voll Eiswasser ab, wobei man die Flächen der Säule mit dünnem Papier bedeckt, so addiren sich die in den einzelnen Elementen erzeugten elektromotorischen Kräfte in derselben Weise, wie die elektromotorischen Kräfte mehrerer hinter einander zur Säule verbundener, mit Flüssigkeiten erregter Elemente. — Wegen der hohen Stellung einzelner Legirungen in der thermoelektrischen Reihe schlägt Re

[1]) Die ersten Thermosäulen von Oersted und Fourier, Ann. de C et de Phys. 22, p. 375*; de la Borne, Ann. de Chim. et de Phys. 22, p 1823*; Schweigg. J. 41, p. 48*.

mann[1]) vor, Stäbe von Legirungen aus 1 Gewthl. Zinn und [illegible] Gewthln. Wismuth und aus 1 Gewthl. Antimon und 32 Gewthln. Wismuth zur Construction von Thermosäulen zu verwenden, um so mehr, als die Legirungen sich leichter in Platten giessen und in Stäbchen zersägen lassen, als Wismuth und Antimon selbst. — E. Becquerel[2]) empfiehlt dagegen, die Thermoelemente aus der Legirung von 10 Gewthln. Wismuth und 1 Gewthl. Antimon und der Legirung aus 806 Gewthln. Antimon und 696 Gewthln. Cadmium, der man ¹/₁₀ des Gewichtes an Wismuth[3]) zugesetzt hat, zu combiniren; ihre elektromotorische Kraft ist 6- bis 8 mal grösser, als die der einfachen Wismuth-Antimonelemente.

Eine andere bequeme Anordnung einer solchen Säule ist von Dove[4]) angegeben. Auf einen Halbcylinder von Glas, der einen Längshälfte einer Glasröhre, werden neben einander Eisen- und Platin- (Neusilber-) Drähte gelegt, deren Enden abwechselnd an einander gelöthet sind. Die beiden Kanten des Halbcylinders, an welchen neben einander die Löthstellen der Säule liegen, tauchen in Tröge, die mit Eis oder kaltem Oel und mit heissem Oel gefüllt sind. An die freien Enden des ersten Eisen- und des letzten Platindrahtes sind Klemmschrauben befestigt. Man kann auch an verschiedenen anderen Stellen dieser Säule Klemmschrauben anbringen und so eine beliebige Anzahl Elemente in den Schliessungskreis einfügen.

Aehnlich ist auch die von J. Regnauld aus Wismuth- und Kupferstäben zusammengesetzte Thermosäule (Bd. I, §. 625) construirt[5]).

Neuerdings hat man vielfach die bedeutenden thermoelektromotorischen Kräfte zwischen noch anderen Legirungen und auch der Halbschwefelkupfer-Neusilberelemente von E. Becquerel nutzbar zu machen gesucht. 327

So hat Markus[6]) sehr kräftige Thermosäulen aus Elementen construirt, in denen das positive Metall aus 10 Gewthln. Kupfer, 6 Zink, 6 Nickel (1 Kobalt vermehrt noch die elektromotorische Kraft), das negative Metall aus 12 Gewthln. Antimon, 5 Zink, 1 Wismuth (öfter umgeschmolzen) oder Argentan; oder das positive Metall aus 65 Gewthln. Kupfer, 31 Zink, das negative aus 12 Gewthln. Antimon, 5 Zink oder Neusilber besteht. Das positive Metall schmilzt bei etwa 1200° C., das negative bei 600°. Die elektromotorische Kraft dieser Elemente ist nach Stefan bei der höchsten zulässigen Temperaturdifferenz etwa ¹/₁₈ *D*.

---

1) Rollmann, Dingl. J. **139**, p. 422, 1856*. — 2) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [4] **8**, p. 432, 1866*. — 3) Man schmilzt erst das Antimon unter einer Kohlenschicht, setzt dann die anderen Metalle zu und giesst gleich nach dem Schmelzen. Die erhaltenen Stangen werden in einem Oelbad bis auf etwa 180° erwärmt und dann abgekühlt. — 4) Dove, Pogg. Ann. **44**, p. 592, 1838*. — 5) Aehnliche Constructionen sind von Botto, Bibl. univ. **51**, p. 337*; Pogg. Ann. **28**, p. 233, 1833* u. Watkins, Phil. Mag. **12**, p. 451, 1838* angewendet worden. — 6) Markus, Wien. Ber. [2] **51**, p. 280, 1865*; Pogg. Ann. **124**, p. 629, 1865*.

Die Fig. 81 abgebildete Säule von Markus besteht aus einer Anzahl Neusilberstreifen von 18 mm Breite, 18 cm Länge und 2 mm Dicke, die in schräger Lage zu beiden Seiten eines flachen Eisenstabes ab, Fig. 81, befestigt sind. Die Streifen auf der einen (rechten) Seite der Eisenplatte und die Eisenplatte haben hierzu Löcher, die mit kleinen

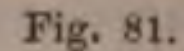


Fig. 81.

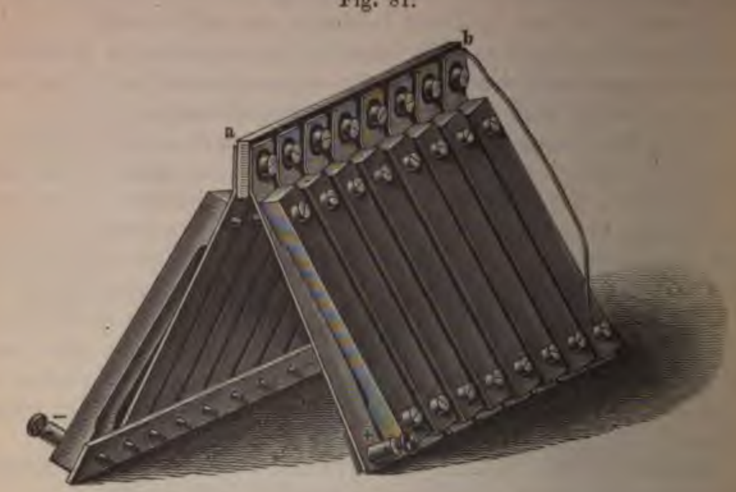




Fig. 82.

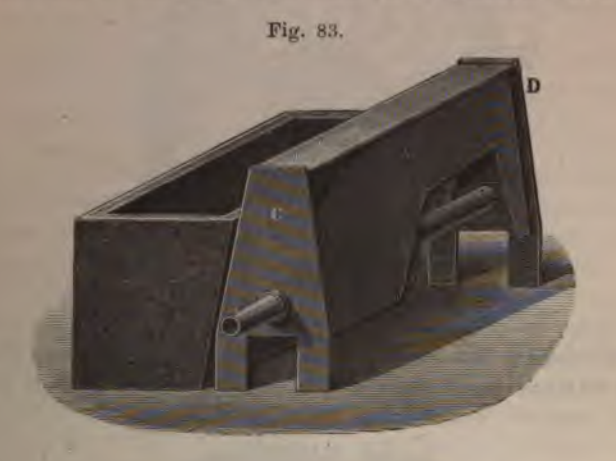
Thoncylindern ausgefüllt sind. Schrauben gehen durch dieselben hindurch und sind in die auf der anderen Seite der Eisenplatte liegenden Neusilberstreifen eingeschraubt. Eine Glimmerplatte verhindert die Berührung der Schraubenköpfe mit den Streifen der rechten Seite. Die Neusilberstreifen sind überdies durch zwischengelegte Glimmerplatten von der Eisenplatte isolirt. Sie sind durch schräge Streifen des negativen Metalls (12 Antimon, 5 Zink) abwechselnd mit einander verbunden. Die letzteren sind wegen ihrer schlechteren Leitungsfähigkeit 25 mm dick und 15,5 cm lang. Der letzte negative Streifen der einen Seite, welcher frei bleibt, ist durch einen Kupferdraht mit dem ebenfalls freien unteren Ende des entsprechenden Neusilberstreifens der anderen Seite verbunden. Der vorderste Neusilberstreifen der rechten Seite und der vorderste Streifen des negativen Metalls der linken Seite tragen Klemmschrauben zur Vermittelung der Leitung.

Die unteren Enden der Metallstäbe sind auf zwei Streifen von Kautschukmasse geschraubt und in Kästen von kaltem Wasser eingesenkt. Die an der Eisenplatte angeschraubten Enden der Streifen werden dagegen durch einen langen, mit Drahtnetz versehenen Gasbrenner, Fig. 83, erhitzt

Bei zwei Säulen von je 20 Elementen fand J. Müller[1]) die elektromotorische Kraft nach der Ohm'schen Methode etwa gleich der eines Daniell'schen Elementes. Der Widerstand war etwa 60 bis 70 Jacobi'sche Einheiten (circa 36 Q.-E. oder Ohm).

Die Thermosäulen von Noë, Fig. 84, bestehen aus Stäbchen *m* von 7 mm Dicke und 27 mm Länge aus einer stark positiven Legirung von 328

Fig. 83.



62,5 Proc. Antimon und 36,5 Proc. Zink, welche im Kreise herum auf einem Ringe von Ebonit befestigt sind und nach innen Heizstifte *h* tragen, kurze Fortsätze, auf welche Hülsen von Kupferblech oder besser haltbarere, aus Platinblech gebogene Röhrchen[2]) geschoben sind, die gegen den Mittelpunkt convergiren, wo sie ein kreisrundes Glimmerblatt *g* berühren. Dasselbe dient dazu, eine untergestellte Gasflamme möglichst gleichförmig auf die Heizstifte zu leiten. Neusilberdrähte *n'*, einzeln oder in Bündeln zu 6 bis 8, verbinden je das innere Ende des Stäbchens *a*, Fig. 84, mit dem äusseren des folgenden *b*. Um letzteres kalt zu erhalten, ist es mit einem etwa 10 cm langen und 4 bis 5 cm breiten, spiralig gebogenen und mit Russ überzogenen verticalen Kupferblech verlöthet, welches durch seine grosse Oberfläche leicht Wärme nach aussen abgiebt (vgl. Fig. 85).

Bei anderen Säulen dieser Art sind die ebenso geformten Elemente in zwei horizontalen, parallelen Reihen mit ihren Heizstiften gegen einander gerichtet aufgestellt.

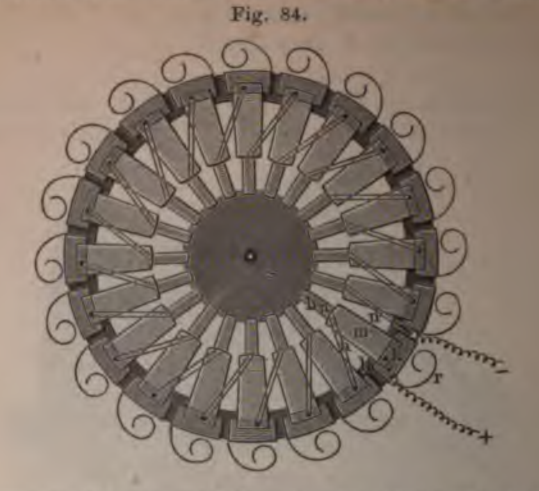
Nach von Waltenhofen[3]) ist die elektromotorische Kraft einer Säule von 20 solchen Elementen etwa gleich 96 bis 97 Proc. von der

---

[1]) J. Müller, Physik 7. Aufl. 2, p. 474, 1868*. — [2]) Christiani, Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 8, p. 579, 1878*. — [3]) von Waltenhofen, Dingl. Journ. 200, p. 10, 1871*; Pogg. Ann. 146, p. 617, 1872*.

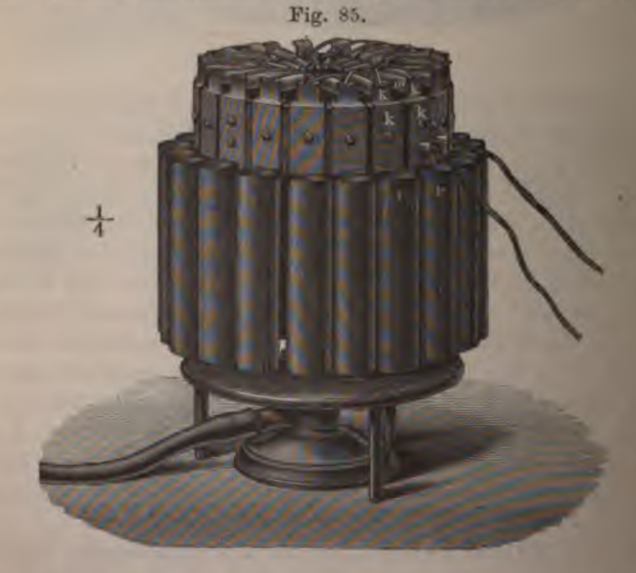
der Bunsen'schen Kette, also für jedes Element etwa 0,10 *D*, der W
stand gleich 1,119 Q.-E. Nach Fr. Streintz[1]) ist die Kraft einer

Fig. 84.



von 108 Elementen bei einem Verbrauch von 190 Liter Gas in der St
während 60 stündigem Heizen constant gleich 4,3 *D*, also für jedes

Fig. 85.



ment im Mittel 0,04 *D*, der Widerstand bei momentaner Schlie
gleich 2,60 bis 2,65, nach vier Wochen 2,73 Q.-E.

---

[1]) Fr. Streintz, Carl's Rep. 13, p. 4, 1877*; Beibl. 1, p. 426*.

Beetz[1]) fand übereinstimmend die elektromotorische Kraft an einer
aarigen Säule bei Erhitzung mit einem einfachen Bunsenbrenner
Element $E = 0{,}048\,D$, mit einem dreifachen Brenner $E = 0{,}07\,D$,
Widerstand während des Erhitzens 1,52 Q.-E., während für eine alte
aarige Säule von Noë im Mittel pro Element $E = 0{,}08$ war. Die
tromotorische Kraft ändert sich also bei längerem Gebrauch kaum. In
Kälte ist der Widerstand der letzteren Säule viel grösser, als wäh-
l des Erhitzens, z. B. nach Beetz bei der 80paarigen Säule resp. 50
5,9 Q.-E.

Das positive Metall ist sehr brüchig; ob es bei oft wiederholtem
itzen seine bedeutende elektromotorische Kraft gegenüber dem Neu-
er bewahrt, ist noch zu untersuchen.

Auch aus einer Anzahl von 4 mm langen, 8 mm breiten Streifen von 329
irlichem Bleiglanz, dessen hohe Stellung in der thermoelektrischen
he schon von Cumming und Hankel erkannt wurde, und von
am langen, 8 mm breiten und 0,6 mm dicken Eisenblechstreifen, die zu
2 Paaren in mehreren Reihen in radialer Richtung über einander ge-
net sind, so dass ihre inneren Enden durch eine in der Mitte angebrachte
ipe erhitzt werden können, haben Mure und Clamond[2]) Thermo-
en erbaut. Eine Säule von 60 solchen Elementen hat die elektromo-
sche Kraft von 1,15 Bunsen'schen Ketten, also für jedes Element
a gleich $0{,}034\,D$; ihr Widerstand ist etwa der von 9,85 m von 1 mm
tem Kupferdraht und nimmt bei längerem Gebrauch bis auf 22 m zu.
h Beetz[3]) ist die elektromotorische Kraft pro Element (bei einer von
ch ausgeführten Säule) nur 0,022; bei tieferer Stellung der Flamme
ss 0,036. Der Widerstand wuchs nach Beetz für eine 120paarige
le bei allmählichem Erhitzen von 2,06 bis 2,932 Q.-E., während die
tromotorische Kraft von 0 bis $2{,}96\,D$ anstieg.

Im Allgemeinen dürfte sich die Noë'sche Säule wegen der schnellen
neizung mehr für Laboratoriumszwecke und die Säule von Mure und
mond wegen ihrer Dauerhaftigkeit mehr für die Technik eignen.

---

[1]) Beetz, Wied. Ann. 3, p. 4, 1878*. Die Messung des Widerstandes ge-
h für die kalte Säule nach der Brückenmethode mit momentaner Schliessung,
die heisse nach der Methode der Widerstandsbestimmung für Batterien. Das
tier'sche Phänomen ist dabei ohne erheblichen Einfluss. Die elektromoto-
e Kraft wurde durch Compensation der Säule mit einem Daniell'schen
nent durch den Universalcompensator bestimmt. — [2]) Mure und Cla-
nd, Compt. rend. 68, p. 1255, 1869*; E. Becquerel, ibid. p. 1256*. —
eetz l. c. auch Rolland, Compt. rend. 84, p. 1026, 1877*; Beibl. 1, p. 354*.
ere Batterien von Clamond und Sundré aus Zink und Antimonwürfeln,
durch biegsame Zinnplatten verbunden sind [3000 Elemente haben die elek-
notorische Kraft = 218 Volts (etwa 176 D) und einen Widerstand von
hm] siehe Nature, 20, p. 301, 1879*; Beibl. 3, p. 823*; und von Cla-
d aus Prismen von Wismuth und Antimonlegirung, die durch Eisenblech-
fen verbunden und nach Art der Noë'schen Säule angeordnet sind (Mondes,
p. 351, 1880*; Beibl. 4, p. 404*).

Säulen aus Halbschwefelkupfer und Kupfer, wie sie Ruhmke ch E. Becquerel's Versuchen (vergl. §. 322) construirt hat, dü ıgen der geringeren Leitungsfähigkeit des Schwefelmetalls nicht ıpfehlenswerth sein. Ebenso sind die nicht so stark wirkenden r-Neusilberelemente zu brüchig und zu theuer[1].

Mittelst der Thermosäulen kann man alle Wirkungen hervorbring elche auch den Hydrosäulen zukommen.

Die elektroskopischen Erscheinungen der Thermosäul hliessen sich denen im Schliessungskreise einer Hydrosäule unmitt r an.

R. Kohlrausch[2]) bildete eine Thermosäule aus 769 Paaren von Eis ıd Neusilberdraht, welche auf einem verticalen hölzernen Brette ıander in Rinnen mit Siegellack eingekittet waren. Diese Säule kon zwei Theile von je 420 und 349 Elementen abgetheilt werden. ıtere Seite der Säule wurde in einem Blechbehälter erhitzt, der in ein asserbade stand, die obere war durch ein Blechgefäss mit Schneewass gekühlt. Die Temperaturdifferenz der Löthstellen betrug hierbei et bis 15°. Die Pole der Säule wurden mittelst Quecksilbernäpfche it den Messingplatten eines Condensators verbunden, und nach ihr ıtfernung die Ladung an dem Kohlrausch-Dellmann'sch ektrometer geprüft. — Die Ladung war Null vor der Erwärmung ieg mit dem Anwachsen der Temperaturdifferenz der Löthstellen. trug, als die Temperaturen constant geworden, 1,97. Die beiden Ab eilungen der Säule gaben einzeln die Ladungen 0,79 und 1,18 (zusam en gleich 1,97). Wären diese Ladungen der Zahl der Elemente propor onal, so hätten sie sich wie 349 : 420 oder wie 0,79 : 0,95 verhalte llen. Die Abweichung liegt wohl in der Ungleichheit der Element ıd Unregelmässigkeit der Erwärmung.

In den Schliessungskreis der Säule wurden Drähte von verschied n Widerständen λ eingeschaltet. Die Ladungen u des Elektrometers n Polen der geschlossenen Kette mussten dann der Formel $u = e\,\lambda/l$ tsprechen, wo e die der elektromotorischen Kraft entsprechende Ladung ırch die offene Säule, l der Widerstand der gesammten Schliessung ist.

Der Widerstand der Thermosäule L wurde bestimmt, indem erst sie lbst und dann eine entsprechende Länge des Rheostatendrahtes in den hliessungskreis einer Hydrosäule eingefügt wurde, bis beide Male die ırch ein Galvanometer angegebene Stromintensität die gleiche war.

Es ergab sich $L = 611$ Zoll des Rheostatendrahtes (vergl. indess etz, §. 324). Die Ladung e fand sich $= 2,235$, und so war bei ver hiedenen Einschaltungen:

---

[1]) E. Becquerel, Compt. rend. 61, p. 146, 1866*; Arch. N. S. 26, p. 239*. — R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 82, p. 411, 1851*.

λ	$l = L + \lambda$	Berechnet $u = e\,\frac{\lambda}{l}$	u beobachtet
4150	4761	1,948	1,92
2240	2851	1,756	1,72
1061	1672	1,418	1,35
531	1142	1,039	0,95

Wurde der Condensator mittelst einer Daniell'schen Kette gela-n, so ergab sich ihre elektromotorische Kraft $D = 19{,}58$.

Die elektromotorische Kraft E eines Elementes der Thermosäule bei ner Temperaturdifferenz der Löthstellen von 10 bis 15° C. ist demnach:

$$E = \frac{e}{769} = \frac{2{,}26\,D}{769\,.\,19{,}58} = 0{,}00015\,D.$$

Die chemischen Wirkungen zeigen die Thermoströme gleichfalls. 331
fanden bereits Fourier und Oersted (l. c. §. 326), dass die Thermo-röme Kupfer aus Kupfersalzen reduciren können, und Becquerel machte nliche Beobachtungen. Schon mit einer Säule von 25 Wismuth-Anti-onelementen hat Linari eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd rsetzt[1]). Die Wasserzersetzung war wegen der geringen elektromoto-schen Kraft der Thermosäule in Folge der dabei auftretenden, ihre ektromotorische Kraft neutralisirenden Polarisation nur schwierig nach-weisen. Botto[2]) hat dieselbe indess mit Säulen von 120 Platin- und isendrähten erhalten[3]).

Leitet man den Strom einer Thermosäule von etwa 18 Paaren von Vismuth-Antimonstäben durch die Spirale eines Breguet'schen Metall-hermometers oder durch einen dünnen, im Luftthermometer (vgl. Bd. I, . 33) ausgespannten Draht, so erwärmen sich diese Körper wie durch inen anderen galvanischen Strom[4]).

Auch Funken kann man beim Oeffnen der Schliessung der Ther-nosäule erhalten. Es ist hierbei vortheilhaft, in den Schliessungskreis ine etwas lange Spirale von übersponnenem Kupferdraht einzufügen, velche innen einen Kern von weichen Eisendrähten enthält, damit der eim Oeffnen der Schliessung entstehende Funke durch den zugleich auf-retenden Inductionsstrom verstärkt werde. Das Oeffnen selbst geschieht m besten durch Ausheben einer mit dem einen Pol der Säule verbunde-

[1]) Linari, Indicatore sanese, Nr. 50, Dec. 1830, Phil. Mag. [3] 10, p. 414*; ogg. Ann. 41, p. 160*. — [2]) Botto, l. c. §. 326. — [3]) Vgl. auch Watkins, c. §. 326*, und Alexander, Pogg. Ann. 42, p. 629, 1837*. — [4]) Watkins, hil. Mag. 14, p. 82, 1839*; Pogg. Ann. 46, p. 497*.

ʒn, amalgamirten Spitze von Kupfer oder Messing aus einem mit
ıderen Pol verbundenen Gefäss voll Quecksilber, oder indem man
ɔitze über eine mit letzterem Pol verbundene Feile hinüberführt
·hielten Antinori und Linari[1]) mit 25 Wismuth-Antimonelement
ᴦatkins[2]) schon mit einem Element Funken.

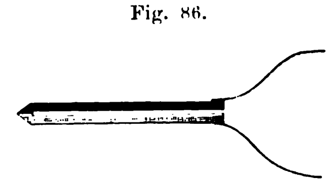
Ausser der Ablenkung der Magnetnadel, welche schon bei d
ılvanometrischen Messungen der Thermoströme erwähnt ist, kann m
ıch die Magnetisirung des weichen Eisens durch Thermoströme nach
eisen, wenn man dieselben durch eine um einen Stab von weiche
isen gelegte Spirale leitet. [Nach Watkins[3]) genügt hierzu ein
n Thermoelement.]

Dass auch durch Thermoströme inducirte Ströme und Ersch
ɪrungsschläge in derselben Weise wie durch andere Ströme hervo
ɔbracht werden können, hat Dove[3]) gezeigt, und Watkins[4]) wied
ɔlt dargethan.

Die Thermoelemente eignen sich vorzüglich gut zur Bestimmung
ɪr Temperatur kleiner Körper, da man ihnen beliebige Formen und seh
ɪringe Dimensionen geben kann, und sie so an die Körper andrücke
ler in dieselben einsenken kann, ohne ihnen eine bedeutende Wärme
enge zu entziehen.

Ein derartiges Element aus einem Wismuth- und Antimonstäbche
t Fig. 86 dargestellt. Wegen der grossen Zerbrechlichkeit dieser Me

Fig. 86.

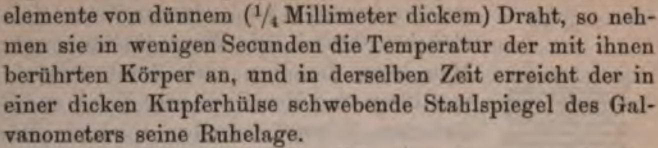


talle construirt man die Elemente in
dess besser aus Eisen- und Platin- oder
nach Poggendorf[5]) aus Eisen- und
Neusilberdrähten, sei es in Form eines
Drahtes, den man um die Körper um
legt oder durch sie hindurchzieht, sei
es in Gestalt von Nadeln, welche man
in die zu untersuchenden Körper, z. B.
ıierische und pflanzliche Gewebe, einsticht. In dieser Weise ist das
ig. 87 abgebildete Element aus einem Eisen- *a* und Neusilberdraht *b*
·formt. Dasselbe ist bis auf seine, die Löthstelle enthaltende Spitze
ɪn einer Glasröhre umgeben. An der Stelle, wo die Drähte des El
entes mit den zum Galvanometer führenden Drähten *c* und *d* ver
ınden sind, ist die Glasröhre mit einer mit Eiswasser gefüllten Glas
ıgel umgeben, um daselbst die Temperatur constant zu erhalten. Die
rähte der Elemente werden stark lackirt, um Nebenleitungen zu verhin
·rn. — Will man nur Temperaturdifferenzen, z. B. zwischen den Te

[1]) Antinori und Linari, Indicatore sanese. Decbr. 1836*; Pogg. Ann. 40,
644*. — [2]) Watkins, Phil. Mag. [3] 11, p. 304*; Pogg. Ann. 42, p. 584,
337*; Alexander, l. c. — [3]) Dove, Pogg. Ann. 49, p. 97, 1840*. — [4]) Wat-
ins, l. c. — [5]) Poggendorff, Pogg. Ann. 50, p. 250, 1840*.

peraturen verschiedener Theile des Thierkörpers messen, so löthet man einen Neusilberdraht zwischen zwei Eisendrähte und bringt beide Löthstellen an die betreffenden Orte. Die Intensität der Ströme misst man am zweckmässigsten an einem Spiegelgalvanometer. Sind die Thermoelemente von dünnem ($^1/_4$ Millimeter dickem) Draht, so nehmen sie in wenigen Secunden die Temperatur der mit ihnen berührten Körper an, und in derselben Zeit erreicht der in einer dicken Kupferhülse schwebende Stahlspiegel des Galvanometers seine Ruhelage.

Fig. 87.



Bei geringen Temperaturdifferenzen kann man die der Intensität der Thermoströme entsprechenden Ablenkungen des Spiegels des Galvanometers direct jenen Differenzen proportional setzen; sonst kann man, z. B. bei Anwendung gewöhnlicher Galvanometer, durch Einsenken der Thermoelemente in warmes Wasser oder Oel von bekannter Temperatur nach jedem Versuch die Ausschläge des Galvanometers auf wirkliche Temperaturangaben reduciren (vergl. indess auch §. 348).

Für Messung hoher Temperaturen hat Pouillet[1]) die Thermoelemente aus einem Flintenlauf hergestellt, mit dessen Schwanzschraube ein Platindraht fest vernietet ist. Dieser Draht geht durch die Axe des Laufes hindurch und wird durch ein hineingeschüttetes, isolirendes, schwer schmelzbares Pulver, z. B. Magnesia, von demselben getrennt erhalten. Die vorderen Enden des Laufes und Platindrahtes werden mit dem Galvanometer verbunden, die Schwanzschraube wird in die Wärmequelle, z. B. ein Essenfeuer u. s. f., eingesenkt, dessen Temperatur man bestimmen will. — Die mit diesem „Galvanopyrometer" erhaltenen Resultate sind indess äusserst unsicher, da man nicht wissen kann, in welcher Weise die thermoelektromotorische Kraft zwischen Platin und Eisen sich in sehr hohen Temperaturen ändert.

Bei der Untersuchung sehr geringer Temperaturdifferenzen durch 333
ein einzelnes Thermoelement würde der Ausschlag am Galvanometer zu klein werden. Man bedient sich deshalb hierzu der aus mehreren Elementen zusammengesetzten Thermosäulen, deren Einrichtung völlig mit der in §. 326 beschriebenen übereinstimmt, nur dass die Dimensionen der einzelnen Stäbe und Drähte kleiner genommen werden.

Diese Thermosäulen sind von verschiedener Form angefertigt worden. Man hat sie namentlich zur Bestimmung der Gesetze der strahlenden Wärme verwendet.

Am gebräuchlichsten zu diesen Zwecken sind zwei Formen, deren Construction im Wesentlichen von Nobili angegeben ist. Die eine

[1]) Pouillet, Compt. rend. 3, p. 786, 1836*.

ieser Säulen besteht aus einer Reihe in einer Ebene über einander g
r Elemente, welche aus dünnen, etwa 8 cm langen Stäben von W
uth und Antimon oder den Legirungen von Rollmann (§. 212) u
bis 2 mm im Quadrat Querschnitt in der Fig. 88 angedeuteten W

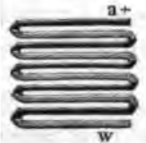


Fig. 88.

zusammengesetzt sind. In der Figur sind die Antimon-stäbchen dunkel, die Wismuthstäbchen hell gezeichnet. Man kann dieselben auch durch schmale Blechstreifen von Eisen und Neusilber oder Eisen und Platin ersetzen. Zwischen je zwei derselben wird ein Stück gefirnisstes Papier gelegt, um ihre Berührung zu verhindern. Die so vorgerichtete Säule wird in ein Kästchen von Holz mittelst eines Kittes so eingesetzt, dass nur die beider-eitigen Löthstellen, welche in gerader Linie über einander liegen, an eiden Seiten hervorsehen. Die beiden Pole der Säule werden durch rähte mit zwei auf das Kästchen aufgesetzten und von einander und on dem Kästchen durch Elfenbeinringe isolirten Klemmschrauben ver-unden.

Während diese Säule dazu dient, ein lineares Bündel von Wärme-trahlen auf der einen oder anderen ihrer Löthstellen aufzufangen und

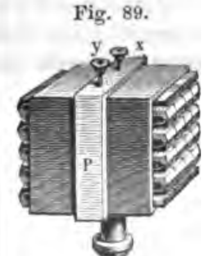


Fig. 89.

so z. B. die Wärme an verschiedenen Theilen des durch ein Prisma gebildeten Spectrums der Sonnenstrahlen oder des durch einen Spalt erzeugten Diffractionsspectrums u. s. f. zu messen, kann man zum Auffangen von Strahlenbündeln von grösserer Ausdehnung eine Reihe linearer Säulen neben einander legen und ihre Enden so mit einander verlöthen, dass beim Erwärmen der auf einer Seite liegenden Löthstellen in allen einzelnen, combinirten Säulen der Thermostrom gleiche Richtung hat. Eine solche, aus beliebig vielen (25 bis 64) Ele-nenten bestehende Thermosäule kann man in einen Kasten einschliessen nd ihre Enden mit zwei wohl isolirten Klemmschrauben verbinden, wie n Fig. 89 angegeben ist [1]).

Nach Versuchen von Christiani [2]) an einer Thermosäule, welche nit einem Galvanometer mit aperiodisch schwingendem Magnet verbun-en war, erwärmt sich erstere bei Bestrahlung mittelst eines Leslie'-chen Würfels etwa 10 mal schneller als ein berusstes Thermometer; er Magnet nimmt viel schneller seine Ruhelage ein, als die Säule die rössten Temperaturdifferenzen ihrer Löthstellen erhält. Dabei sind die Abkühlungs- und Erwärmungszeiten der Säule für gleiche Temperatur-ifferenzen gleich.

[1]) Vergl. Nobili, Antologia di Firenze 2, p. 47, 1834*; Pogg. Ann. 3 . 525, 1835*. Munke, Pogg. Ann. 47, p. 451, 1839* u. Andere. — [2]) Christiani, Verh. d. Berl. physiol. Ges. 1877 u. 1878, p. 71*; Beibl. 2, p. 524*.



Bei den geringen Temperaturdifferenzen, welche mittelst der Thermo- 334
äulen beobachtet werden, kann man meist die erzeugten thermoelektro-
notorischen Kräfte den Temperaturdifferenzen selbst proportional setzen.
ledient man sich zur Messung der Ströme eines Spiegelgalvanometers,
o sind meist auch die Intensitäten, also auch die Temperaturdifferenzen
en Galvanometerausschlägen direct proportional anzunehmen.

Verbindet man die Thermosäulen mit einem gewöhnlichen Galvano-
neter, so kann man, auch ohne genauere Vergleichung der Ausschläge
er Nadel des Galvanometers mit der Intensität der jedesmal hin-
urch geleiteten Ströme, aus den ersteren die Temperaturdifferenzen
er beiden Seiten der Thermosäule berechnen. Hierzu stellt man vor
as eine Ende der Säule einen mit Wasser und gestossenem Eise oder
nit Wasser von der Temperatur des Zimmers gefüllten Blechwürfel, vor
as andere Ende in einer genau gemessenen Entfernung einen mit sie-
endem Wasser gefüllten ähnlichen Würfel und notirt den Ausschlag
es Galvanometers. Man bringt sodann den letzteren Würfel auf die
oppelte, dreifache... *n* fache Entfernung von der Thermosäule. Die auf
ie Säule gelangenden Wärmemengen, sowie die durch die betreffenden
usschläge gemessenen Temperaturerhöhungen ihres erwärmten Endes
ber die Temperatur des anderen Endes sind dann sehr nahe nur
$/_4 . {}^1/_9 \dots 1/n^2$ von den in der ersten Stellung des heissen Würfels erhal-
enen Werthen derselben.

Eine nähere Betrachtung der Messung der Temperaturen durch die
'hermoelemente und der dabei erhaltenen Resultate gehört nicht in das
ebiet der Elektricitätslehre.

2. Einfluss der Härte und Spannung der Metalle auf ihre thermoelektrische Stellung.

Vom allergrössten Einfluss auf die Stellung der Metalle und Legi- 335
ungen in der thermoelektrischen Reihe ist ihre Structur, so dass die oben
ngegebenen Resultate nur eine beschränkte Bedeutung haben. So fand
chon Seebeck[1]), dass harter Stahl, schnell gekühltes Roheisen und die
ei langsamer Abkühlung im spröden Zustande erhaltene Legirung von
78 Thln. Kupfer und 22 Thln. Zinn in der Reihe höher, dem Wismuth
äher stehen, als dieselben Körper im weichen Zustande, und dass ein-
elne Legirungen beim Umschmelzen nach dem zweiten Erstarren ihre
Stellung in folgender Weise ändern können:

---

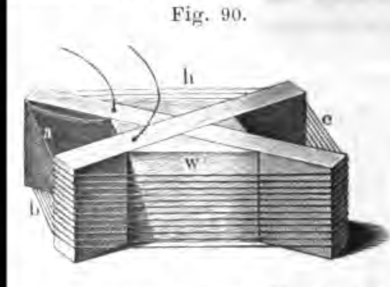
[1]) Seebeck, Pogg. Ann. 6, p. 159, 1826.

	Fest	Geschmolzen	Wiederum erstarrt
Wismuth, 3 Zinn	zwischen Platin und Kupfer	ebenso	zwischen Kupfer und Gold
Darcet's Metallgemisch	zwischen Silber und Zink	zwischen Kupfer und Gold	zwischen Zink und Stahl
Wismuth, 1 Zinn	zwischen Silber und Zink	zwischen Kupfer und Platin	zwischen Zink und Stahl

Erwärmt man daher die Berührungsstelle zweier verschieden dich-
r oder harter Stücke desselben Metalles, so erhält man gleichfalls Ther-
oströme.

Diese Ströme sind von Magnus[1]) auf folgende Art untersucht worden:
Man macht die Hälfte eines durch wiederholtes Ziehen gehärteten
essingstabes durch Ausglühen weich und verbindet seine beiden Enden
it den Enden des Galvanometerdrahtes. Beim Erwärmen der Stelle, wo
ch der weiche und harte Theil des Drahtes berühren, erhält man einen
rom, welcher durch jene Stelle vom weichen zum harten Theile geht. —
an kann die Intensität des Stromes verstärken, wenn man auf einen
olzrahmen, Fig. 90, einen an abwechselnden Stellen ausgeglühten und
harten Messingdraht in der Weise windet, dass die eine Seite der Windungen (in der Figur mit h bezeichnet) hart bleibt, die andere (*w*) weich ist, und die Grenzen der harten und weichen Stellen in den Linien *ab* und *cd* liegen. Verbindet man die Enden dieses Drahtes mit dem Galvanometer und erwärmt die

Fig. 90.



rähte an den Stellen *a b* oder *c d*, so giebt die solcher Art gebildete
hermosäule sehr starke Ströme. Bei derselben Anordnung gehen bei
nwendung folgender Metalle die Ströme durch die erwärmte Berüh-
ngsstelle vom weichen zum harten Theile (die beigeschriebenen Zahlen
eben die Ausschläge der Nadel des in den Stromkreis eingefügten Gal-
anometers):

Messing	55°	Cadmium	25°
Silber	46°	Kupfer	18°
Stahl	45°	Gold mit 9,7 Proc. Kupfer	10°
Silber mit 25 Proc. Kupfer	40°	Platin	5°

[1]) Magnus, Pogg. Ann. 83, p. 469, 1851*.

Bei folgenden Metallen geht der Strom durch die erwärmte Berüh-
ıngsstelle vom harten zum weichen Theile:

Neusilber	34°	Zinn	5°
Zink	30°	Eisen	4°

Beim Blei ist kein Strom zu bemerken. — Je nach der verschie-
enen Härte und Weichheit der Theile der Drähte ändern sich die Zah-
nresultate bedeutend.

Nach E. Becquerel[1]) sollen Eisen und Stahl nach dem Anlassen
ɔsitiver sein, Kupfer und Silber sich umgekehrt verhalten. —

Nach demselben ändert sich auch die thermoelektromotorische Kraft
ner Thermokette aus Kupfer und einer Legirung aus gleichen Aequiva-
nten Antimon und Cadmium und $^1/_{10}$ des Gewichtes Wismuth, welche
eich 0,0116 D ist, beim Anlassen um 6 Proc.; das Element Kupfer-Anti-
on vermehrt seine elektromotorische Kraft (0,001033 D) hierbei um
2 Proc.; dagegen ändert sich eine Legirung von 10 Thln. Wismuth und
Thl. Antimon dadurch in ihrem thermoelektrischen Verhalten nicht. —
ie Veränderungen des Halbschwefelkupfers beim Anlassen haben wir
hon §. 322 erwähnt.

Erhitzt man einen harten Draht an einer Stelle zum Glühen und
hrt die Flamme dann nach einer Seite langsam am Draht entlang, so
hält man gleichfalls Thermoströme, da hierbei die Contactstellen här-
rer und weicherer, ausgeglühter Theile des Drahtes erhitzt werden.

Genauere Versuche hierüber hat Barus[2]) angestellt. 337

Stahldrähte, welche in einer Glasröhre durch eine Feder gespannt
halten waren, wurden durch verschieden starke galvanische Ströme
Kohlensäure zum Glühen erhitzt und dann durch Zuströmen von kal-
m Wasser unter gleichzeitigem Oeffnen des Stromes abgelöscht.

Beim Erwärmen der Contactstelle geht der Strom durch dieselbe von
em durch Ablöschen harten zum weichen Metall. Meist ist der Thermo-
rom von dem Draht mit grösseren zu dem mit geringerem Wider-
ande gerichtet. Die thermoelektromotorische Kraft lässt sich, wenn
e eine Contactstelle auf der Temperatur t, die andere auf Null erhal-
n wird: $E_t = at + bt^2$ setzen, wo also: $a = (dE_t/dt)_0$ für $t = 0$
ird (s. w. u.). Diesen Werth, die wahre thermoelektromotorische Kraft
ei 0, nennt Barus die „thermoelektrische Härte“.

Die thermoelektrische Stellung ändert sich beim Ablöschen mit der
ärte stetig; bei Stäben derselben Drahtsorte, welche in gleicher Weise
lashart gemacht werden, erhält man, selbst bei wiederholtem Härten,
ahezu dieselben Resultate. Bei anfangs gleich harten und dann ange-

[1]) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 8, p. 403, 1864*. — [2]) Ba-
ıs, Wied. Ann. 7, p. 383, 1879*.

senen Drähten geht der Strom vom weniger zum stärker angelassenen bei läuft die Vergrösserung des Volumens[1]) und die Aenderung der ermoelektrischen Stellung völlig parallel. Auch fliesst der Thermostrom ist vom Stabe von grösserem galvanischen Leitungswiderstand zu n von geringerem.

Die thermoelektrische Härte ist für ausgeglühte und gleich angesene Stäbe, welche vorher unter gleichen Bedingungen gehärtet sind, n der Dicke nahezu unabhängig. Bei glasharten Stäben nimmt das ximum der durch Härtung zu erreichenden thermoelektrischen Kraft t abnehmender Dicke bis zu einem Durchmesser von 1,5 bis 2 mm zu; bei ch geringerer Dicke nimmt die Kraft, vielleicht wegen einer grösseren tkohlung, wieder ab. Auch dürften bei dickeren Stäben die verschienen Härtegrade in verschiedenen Tiefen unter der Oberfläche von Eiss sein. Der Gang der thermoelektrischen Kraft ist mit der Tempera· des Stabes beim Ablöschen nicht gleichförmig; bei dem Dunkelrothhen werden die Drähte beim Ablöschen plötzlich spröde. Darauf nimmt thermoelektrische Kraft mit der Temperatur beim Ablöschen stetig , was vielleicht chemische Veränderungen andeutet, wofür auch die chtung der Thermoströme spricht, welche der beim Härten durch Zug tgegengesetzt ist.

Bei verschiedenen Eisen- und Stahlsorten sind mit wachsendem hlengehalt die Maxima der durch Ablöschen bewirkten thermoelektrien Aenderungen sehr verschieden, und zwar um so grösser, je grösser r Kohlengehalt ist; dagegen sind die durch Ausglühen erhaltenen Mina nahezu gleich.

Die durch Magnetisiren erhaltenen Aenderungen der thermoelekschen Stellung sind gegen die durch Härteänderungen erzeugten sehr in (s. das Cap. Elektromagnetismus).

Ebenso wie zwischen Drähten, welche mittelst des Drahtzuges gertet und durch Ausglühen angelassen worden sind, findet auch eine ermoelektrische Erregung statt, wenn man die Berührungsstelle zweier ücke desselben Metalls erhitzt, welche auf irgend eine andere Weise gleich gemacht worden sind.

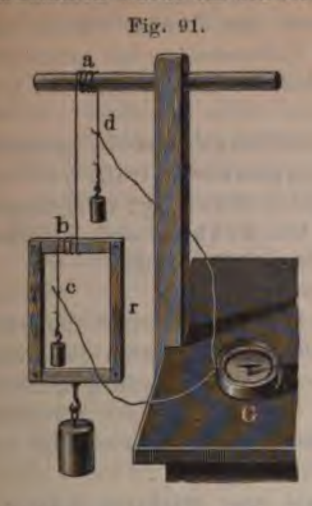
So entstehen zunächst thermoelektrische Differenzen, wenn an einen Theil eines Drahtes durch Gewichte spannt.

W. Thomson[2]) wand einen dünnen, wohl ausgeglühten Eisendraht, g. 91, mehrere Male bei *a* um einen Holzstab, hängte an das eine Ende ein kleines Gegengewicht und wand das andere Ende bei *b* um einen lzrahmen *r*. Das äusserste Ende *c* trug wieder ein kleines Gegengewicht.

[1]) Fromme, Gött. Nachr. 1876, p. 1*. — [2]) W. Thomson, Phil. Trans. 56, 3, p. 711*. Dasselbe Phänomen soll auch schon früher von Babinet beachtet (aber wohl nicht publicirt?) worden sein (vergl. Le Roux, Ann. de im. et de Phys. [4] 10, p. 217, Note 1867*).

Beide Enden des Drahtes wurden mit dem Galvanometer *G* verbunden. An den Rahmen wurde ein schweres Gewicht gehängt. Die Reibung hinderte hierbei den Draht, über den Holzstab oder Rahmen hinzugleiten. Wurde nun der Draht bei *a* oder *b* auf etwa 100° C. erwärmt, so erhielt man einen mit steigender Belastung des Rahmens wachsenden Strom von dem nicht gespannten Ende des Drahtes *c* oder *d* durch die erwärmte Stelle zum gespannten Ende *ab*. Wurden die Gewichte am Rahmen *r* allmählich verringert, so ging die Nadel des Galvanometers auf Null zurück, und bei weiterer Entfernung der Gewichte kehrte sich der Strom um, so dass er jetzt, wo der Draht zwischen *a* und *b* eine permanente Dehnung erlitten hatte, von dem longitudinal gedehnten zum ungedehnten Theil durch die erwärmte Berührungsstelle ging. — Die durch temporäre Spannung erzeugte Aenderung des thermoelektrischen Verhaltens des Eisens ist also gerade entgegengesetzt der nach Aufhebung derselben durch die zurückbleibende permanente Dehnung bewirkten Aenderung.

Fig. 91.



Ebenso verhält sich Platindraht.

Auch am Kupfer lässt sich das Resultat zeigen, wenn man nach Thomson eine Reihe Kupferdrähte 1.2.3.4.5 vertical neben einander hängt, 1.3.5... durch starke, 2.4.6... durch schwache Gewichte spannt, durch angelöthete Zwischendrähte *a* die Drähte 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6 an Punkten verbindet, welche in einer Horizontallinie liegen, und in gleicher Weise durch Zwischendrähte *b* die Verbindung der Drähte 2 und 3, 4 und 5 in einer anderen Horizontallinie herstellt. Wird der erste und letzte Draht mit dem Galvanometer verbunden, und werden, etwa durch Anlegen einer heissen Glasplatte, die Löthstellen *a* oder *b* erwärmt, so zeigt der Ausschlag der Galvanometernadel an, dass ein Strom durch die erwärmten Stellen von den gespannten zu den nicht gespannten Kupferdrähten auftritt.

Aehnliche Versuche hat Le Roux[1]) angestellt. Er befestigte zwi- 339
schen zwei Ständern einen Draht in horizontaler Richtung. Derselbe war einerseits an einen Ring angeknüpft, welcher mittelst einer Schraube mit Mutter in dem einen Ständer rückwärts gezogen werden konnte, um so den Draht zu spannen. In der Mitte ging der Draht durch einen

[1]) Le Roux, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 10, p. 226, 1867*.

chmolzenem Paraffin von 200 bis 210° C. gefüllten Kasten, in wel-
m er von einem, von oben in den Kasten hineinragenden Draht aus
ichem Material berührt wurde. Letzterer war ebenso, wie das eine
le des gespannten Drahtes, mit einem Galvanometer mit astatischer
lel verbunden. Vor dem Spannen des horizontalen Drahtes war kein
om vorhanden.

Der Strom ging durch die erwärmte Contactstelle in abneh-
nder Stärke vom gespannten zum ungespannten Draht bei Pal-
lium, Eisen, Stahl, Platin, Silber, Messing, vom unge-
annten zum gespannten Draht bei Zink, Kupfer. Diese
ultate stimmen mit denen von Thomson nicht überein.

Die Abweichung ist nach von Tunzelmann[1]) durch die ver-
ieden starke Spannung bedingt, indem bei Drähten von Eisen,
hl, Kupfer bei schwacher Spannung der Strom vom nicht gespannten
n gespannten Theil durch die erwärmte Stelle, wie bei den Versuchen
Thomson, fliesst, dann bei wachsender Spannung erst ansteigt und
n endlich umkehrt.

Auch ob vor den Versuchen der Draht einer stärkeren Spannung
gesetzt gewesen ist, als während derselben, ist nach Cohn[2]) von
sentlichem Einfluss.

Wird ein solcher Draht von hartem Eisen an einer Stelle durch
e darüber geschobene von Dampf durchflossene Röhre erwärmt, an
er anderen abgekühlt und daselbst durch nicht gespannte Drähte mit
n Galvanometer verbunden, so nehmen mit zunehmender Spannung
Ausschläge zu und darauf bei der Entspannung bis zu dem früheren
rthe ab, wenn auch die bei der Spannung und Entspannung gleichen
lingungen entsprechenden Einzelwerthe nicht gleich sind. Der Strom
t durch die erwärmte Stelle vom gedehnten zum nicht gedehnten
hte.

Bei weichem Eisen- oder Stahldraht entsteht bei mässiger Span-
ng ein Strom vom ungedehnten zum gedehnten Drahte wie nach Thom-
n, dessen Zu- und Abnahme bei wachsender Spannung sich ähnlich
beim harten Draht verhält. Bei starker Spannung nimmt mit zu-
nmender Dehnung anfangs die elektromotorische Kraft etwas ab, dann
d schnell zu. Bei abnehmender Dehnung nimmt sie nochmals anfangs
vas zu, dann bald bis zum früheren Minimum ab.

Palladiumdrähte verhalten sich qualitativ wie harte Eisendrähte;
Platin-, Silber-, Kupfer- und Neusilberdrähten gehen die Ströme vom
lehnten zum ungedehnten Draht, bei Zink entgegengesetzt. Die Ver-
he stimmen demnach bei Kupfer nicht mit denen von Le Roux
rein.

[1]) von Tunzelmann, Chem. News 37, p. 118, 1878*; Phil. Mag. [5] 5,
339*, Beibl. 2, p. 278*. — [2]) Cohn, Wied. Ann. 6, p. 385, 1879*.




Im Allgemeinen verhält sich also ein gespannter Draht verschieden, je nachdem er vorher schwächer oder stärker gespannt war. Unregelmässigkeiten treten hier je nach der Natur der Drähte sehr häufig hervor.

Wird ein Draht wiederholt belastet, so erhält man nach Ewing[1]) 341
Werthe, welche von denen bei den vorherigen gleichen Belastungen bei Zu- oder Abnahme der Belastung erhaltenen verschieden sind.

Bei der neuen Belastung ist die Wirkung zuerst sehr schwach, geht dann durch ein positives Maximum, wird negativ, erreicht ein negatives Maximum und wird, wenn der Draht nicht zu früh reisst, wieder positiv.

Bei der allmählichen Entlastung tritt stets ein negatives Maximum schon bei Gewichten auf, welche kleiner sind als für das negative Maximum bei der Belastung. Die erste Wirkung des Wechsels von der Belastung zur Entlastung und umgekehrt ist stets diejenige, dass die thermoelektrische Veränderung vor der Umkehrung nach derselben noch fortgesetzt wird.

Mechanische Erschütterungen vermindern oder vernichten die Unterschiede zwischen den Wirkungen der Belastung und Entlastung.

Auch seitliche Pressung bringt ähnliche Wirkungen hervor. — 342
Thomson (l. c.) legte auf zwei einander gegenüberstehende Seitenflächen einer Eisenstange von quadratischem Querschnitte zwei Stücke von hartem Holz und wand darum einen feinen Eisendraht in etwa 20 Windungen, welche indess die Eisenstange nirgends berührten. Die Enden des Drahtes wurden mit dem Galvanometer verbunden. Die Eisenstange wurde mit ihrer einen, mit Holz bekleideten Fläche auf ein anderes Stück hartes Holz gelegt. Auf ihre freien Enden wurden zwei Holzklötze gestellt, und so die Stange unter eine hydraulische Presse geschoben. Vor der Pressung ergab die Erwärmung der seitlichen Stellen des Drahtes durch Anlegen eines erhitzten Stückes Glas kaum deutliche Thermoströme. Wurde aber die Presse in Thätigkeit gesetzt, so dass die auf der unteren, mit Holz bekleideten Fläche der Eisenstange liegenden Drahttheile zusammengepresst wurden, so zeigten sich beim Erwärmen Ströme, welche von den nicht gepressten Theilen durch die erhitzten Stellen zu den transversal gepressten flossen. Bei Aufhebung des Druckes hörten die Thermoströme fast vollständig auf.

Wurden die Drähte, statt durch eine hydraulische Presse, auf einer Seite durch Hämmern zusammengeschlagen, so dass sie dabei eine permanente transversale Zusammendrückung erlitten, so ging der Strom beim Erwärmen der Berührungsstellen durch dieselben von den gehämmerten zu den ungehämmerten Stellen.

Bei ferneren Versuchen wurden vierundzwanzig, je $^1/_2$ Zoll lange, cylindrische, von einem weichen Eisenstab abgeschnittene Stücke durch

---

[1]) Ewing, Proc. Roy. Soc. 32, p. 399, 1881; Beibl. 6, p. 32.

.e hydraulische Presse in der Richtung ihrer Axe auf die Hälfte ihrer nge zusammengepresst und nachher mit ebenso vielen ungepressten icken abwechselnd geschichtet, so dass die Axen derselben in eine nie fielen. Zwischen die Stücke wurden Quecksilbertropfen zur Herllung einer besseren Leitung gebracht, und das erste und letzte Stück t dem Galvanometer verbunden. Wurde nun um die abwechselnden rührungsstellen durch Röhrenvorrichtungen Wasserdampf und ein 'om kalten Wassers geleitet, so zeigte das Galvanometer einen Thermoom an, welcher von den nicht gepressten Stücken durch die ermte Berührungsstelle zu den Stücken ging, welche eine perınente axiale Zusammendrückung erhalten hatten.

Ferner wurden Drahtspiralen bis zum Rothglühen erhitzt, in kaln Wasser abgelöscht und sodann die eine Seite derselben durch Errmen mit einer Gasflamme angelassen. Beim Erwärmen der Berüıgsstellen der angelassenen und abgelöschten Theile auf etwa 100° C. ıielt man bei Eisendrähten einen Thermostrom durch jene Stelle m abgelöschten zum angelassenen Theil der Drähte. — Bei ıpfer- und Messingdrähten ging der Strom vom angelassen zum abgelöschten Theil.

Eisendrähte, welche eine starke permanente Torsion erhalten ;ten, dann auf einen Rahmen gewickelt und durch Erhitzen auf der en Seite weich gemacht waren, gaben beim Erwärmen der Berührungsllen beider Seiten Ströme, welche durch die Contactstellen vom torten zum weichen Theil gingen. — Bei Kupferdrähten war die Richıg umgekehrt.

Stellen wir die hier erhaltenen Resultate zusammen, so geht nach ıomson der beim Erwärmen der Berührungsstelle erhaltene Thermoom beim

Eisen	durch die Berührungsstelle
ıporär gedehnt	vom nichtgedehnten zum gedehnten,
'manent gedehnt	„ gedehnten zum nichtgedehnten,
ıporär transversal zusammengedrückt	„ nichtgedrückten zum gedrückten,
'manent transversal zusammengedrückt	„ gedrückten zum nichtgedrückten,
'manent axial gepresst	„ nichtgepressten zum gepressten,
't durch Ablöschen	„ abgelöschten zum angelassenen,
't durch Tordiren	„ tordirten zum weichen.
Kupfer	
ıporär gedehnt	vom gedehnten zum nichtgedehnten,
't durch Ablöschen	„ angelassenen zum abgelöschten,
't durch Tordiren	„ weichen zum tordirten Theil.



Es verhält sich hiernach Eisen und Kupfer gerade entgegengesetzt, d die temporären Aenderungen der Dichtigkeit bringen die entgegensetzten Wirkungen hervor, wie die permanenten, nach Aufhebung der e Gestalt verändernden Kräfte zurückbleibenden Dichtigkeitsänderunn. — Die longitudinale Dehnung bringt dieselbe Wirkung hervor, wie e transversale Pressung, welche letztere stets auch mit der ersteren rbunden ist. Beim Ziehen eines Eisendrahtes durch einen Drahtzug rd zugleich eine permanente longitudinale Dehnung und transversale ısammenpressung erzeugt, und es entsteht, wie die Versuche von Magıs gezeigt haben, beim Erwärmen der Berührungsstelle ein Strom vom zogenen zu dem durch Erhitzen erweichten Theile des Drahtes.

Auch wenn in einer Metallmasse in Folge ungleich schneller Abküh- 344
ng u. dgl. m. Theile neben einander liegen, welche eine verschiedene ructur haben, entstehen bei Erwärmung ihrer Contactstelle Thermoröme. Derartige Ungleichheiten zeigen sich oft in krystallinischen Mellen, welche im geschmolzenen Zustande in Formen von Bügeln, Rinn, Parallelepipeden, Kegeln gegossen sind. Setzt man daher neben dielben eine Magnetnadel oder verbindet zwei Stellen derselben mit einem ılvanometer, so erhält man verschiedene Ablenkungen der Nadel, wenn an die eine oder die andere Stelle der Körper erwärmt. Zuweilen wechlt in gegossenen Stäbchen von Wismuth von wenigen Zollen Länge bei hitzung verschiedener Stellen der entstehende Thermostrom wiederlt seine Richtung. Eine genauere Untersuchung zeigt dann jedesal eine entsprechende Aenderung des Blätterdurchganges. — Die Aufchung von Gesetzmässigkeiten bei diesen Versuchen kann nicht zu lgemeineren Resultaten führen, da die Bedingungen allzu willkürh sind.

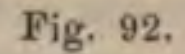
Ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet man beim Zusammenlegen 345
veier Würfel, welche in der Art aus Krystallen geschnitten sind, dass re Spaltungsrichtungen eine verschiedene Neigung gegen ihre Berührıngsfläche besitzen [1]). Presst man zwei gleiche Würfel aus Wismuth on etwa 1 cm Kante, deren Spaltungsrichtungen einer Seitenfläche ırallel oder in beiden Würfeln gegen dieselbe in einem Winkel von 0° oder 60° geneigt sind, mit dieser Seitenfläche zwischen zwei Kupferäben zusammen, welche mit dem Galvanometerdraht verbunden sind, nd erwärmt die Berührungsfläche der Würfel von unten durch einen nkrecht gegen dieselben gestemmten, unterhalb durch ein Sandbad erärmten Glasstab, so kann man keinen Strom erhalten, da zu beiden eiten der erwärmten Stelle Alles symmetrisch ist.

Liegen die Würfel wie in Fig. 92 (a. f. S.), dass die Spaltungsrichtungen es einen vertical, die des anderen um 30° oder 60° gegen den Horizont

---

[1]) Franz, Pogg. Ann. 83, p. 374, 1851*.

geneigt sind oder horizontal liegen, so bildet sich beim Erwärmen der Berührungsstelle vom ersten zum zweiten Würfel ein Strom, welcher um


Fig. 92.



so stärker ist, je grösser die Differenz der Neigungen der Spaltungsrichtungen in beiden Würfeln ist.

Bei Würfeln von Antimon erhält man nur Ströme, wenn die Spaltungsrichtung des einen vertical, des anderen horizontal ist. Dieselben fliessen dann vom ersten zum zweiten durch die Berührungsstelle. In allen diesen Fällen erscheint also der Würfel, dessen Spaltungsebenen vertical stehen, positiv gegen den Würfel, dessen Spaltungsebenen horizontal liegen.

Legt man Wismuth- und Antimonwürfel mit Würfeln von anderen Metallen zusammen, so verhalten sich entsprechend diesen Resultaten die Würfel, in denen die Spaltungsebenen normal zu der Richtung des Stromes liegen, stets positiver als diejenigen, in denen sie derselben parallel liegen.

Statt der Würfel kann man, wie Svanberg[1]) schon früher gefunden, auch Stäbe von Wismuth oder Antimon mit axialen (der Axe parallelen) und äquatorialen (zu der Axe normalen) Blätterdurchgängen mit ihren Enden an einander legen und die anderen Enden mit dem Galvanometer verbinden. Man erhält dann dieselben Resultate wie bei den Würfeln. (Ueber die Thermoströme in Krystallen s. w. u.)

346 Wie zwischen nicht homogenen Theilen desselben Metalles hat man auch häufig beim Aneinanderlegen zweier verschieden dicker Theile des gleichen Metalls und Erwärmen der Berührungsstelle Thermoströme beobachtet. — Wird ein dicker Draht zur Hälfte durch Abdrehen dünner gemacht, werden sodann seine Enden mit dem Galvanometer verbunden, und die Berührungsstelle des dickeren und dünneren Theiles erwärmt, so entsteht nach Magnus (l. c.) freilich kein Thermostrom. In diesem Falle sind aber die Metalle zu beiden Seiten der erwärmten Stelle von ganz gleichen Cohäsionsverhältnissen.

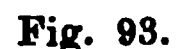
In ähnlicher Weise sollte kein Strom entstehen, wenn man in einen dicken Messingdraht AB, Fig. 93, bei c einen Einschnitt einfeilt und den Stab dicht neben demselben an der einen Seite erwärmt. Ist aber der Einschnitt tief genug, so erhält man nach Le Roux[2]) trotzdem

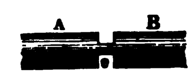
[1]) Svanberg, Compt. rend. 31, p. 250, 1850*; Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 3, p. 153, 1853*. — [2]) Le Roux, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 10, p. 221, 1867*.



einen um so stärkeren Strom, je tiefer der Einschnitt ist. — Den Grund dieser Stromerzeugung sieht Le Roux in ungleichen Spannungen, welche durch die Wärmeverbreitung hervorgebracht werden. Wird z. B. die Seite *B* erwärmt, so wird durch die verjüngte Stelle *e* hindurch der mittlere Theil von *A* erwärmt, dehnt sich aus, während die äusseren kälter bleibenden Theile sich nicht in gleichem Maasse ausdehnen und so auf die inneren Theile drücken. Entsprechend bleibt der mittlere Theil von *B* durch die Ableitung der Wärme durch *e* kälter als die peripherischen Theile und so tritt eine Dehnung ein, während der Theil *e* ziemlich im ungespannten Zustande ist. Hierdurch kann dann entsprechend den Versuchen mit gespannten Drähten ein Strom von dem gedehnten zum ungedehnten Theile des Metalles, d. h. von *B* durch *e* nach *A* fliessen.

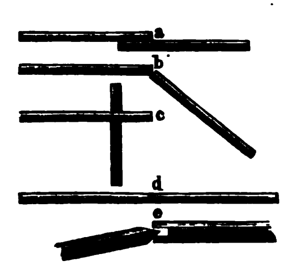
Fig. 93.





Analog erhält man nach Le Roux einen Thermostrom, wenn man zwei Drähte wie in Fig. 94, *a*, *b* oder *c*, zusammenlegt, nicht aber, wenn man sie wie in Fig. *d* mit ihren ganzen Querschnitten an einander presst und auf der einen Seite der Berührungsstelle erhitzt. Aehnlich beobachtet man einen schwächeren Thermostrom, wenn man zwei Drähte von der Form Fig. 94 *c* in gerader Richtung zusammenpresst und auf einer Seite der Contactstelle erwärmt, einen stärkeren, wenn man sie in schräger Richtung an einander presst.

Fig. 94.



In ähnlicher Weise entstehen Thermoströme in anderen erwärmten Metallmassen, in denen durch die ungleichmässige Wärmevertheilung Spannungen eintreten.

Erwärmt man z. B. gebogene Drähte, Spiralen u. s. f. an einer Stelle, so treten auch in ihnen Thermoströme zwischen den ausgedehnten und zusammengepressten Theilen ein.

Ueber die Entstehung der Thermoströme beim Erhitzen eines zu einem Knoten geschürzten Platindrahtes auf einer Seite des Knotens siehe weiter unten.

3. Einfluss höherer Temperaturen. Umkehrungen der Stromesrichtung.

Wir haben schon früher angeführt, dass nur innerhalb enger Gren- 347
zen die elektromotorische Kraft der Thermoelemente der Temperaturdifferenz ihrer Löthstellen proportional ist. Bei grösseren Tempera

differenzen treten Abweichungen hiervon, ja sogar zuweilen Umkehrungen der Stromesrichtung ein.

Dieser Mangel an Proportionalität ist unter Anderen von Draper[1]) nachgewiesen worden. Er erhitzte die Contactstelle zweier an einander gelötheter Drähte in Wasserdampf oder in einer tubulirten Retorte in Quecksilberdampf und kühlte die Quecksilbernäpfe, durch welche die Enden der Drähte mit dem Galvanometer verbunden waren, durch Eiswasser auf 0° ab.

Die Intensität der Ströme wurde durch die Drehung des die Nadel des Galvanometers tragenden Glasfadens gemessen, welche erforderlich war, um die Nadel auf Null zurückzuführen. So ergaben sich diese Intensitäten:

	Temperatur der Löthstelle		
	50° C.	100° C.	280° C.
Kupfer-Eisen	93	176	233
Silber-Palladium	65	147	613
Eisen-Palladium	112	223	631
Platin-Kupfer	11	26	122
Eisen-Silber	89	137	244
Eisen-Platin	28	56	248

348 Regnault[2]) hat gleichfalls gezeigt, wie wenig die Intensität der Thermoströme proportional der Temperaturdifferenz der Löthstellen der Thermoelemente ist.

Zwei ⊓förmige Stäbe von Wismuth und Antimon wurden isolirt mit ihren Seitenflächen parallel neben einander gestellt und an ihren Enden verlöthet. Sodann wurde der eine der Stäbe an der oberen Biegung durchschnitten, und seine beiden Schnittflächen wurden mit den Leitungsdrähten verbunden. Ein aus einem Eisen- und Platindraht gebildetes Element hatte eine ähnliche Form. Die Löthstellen wurden in Glasröhren erwärmt, welche mit Oel gefüllt waren und in Bädern standen, deren Temperaturen durch Quecksilberthermometer abgelesen wurden. Beide Thermoelemente wurden gegen einander in den Stromkreis eines Galvanometers eingeschaltet, die eine Löthstelle eines jeden auf einer constanten Temperatur erhalten und die andere Löthstelle so stark er-

[1]) Draper, Phil. Mag. 16, p. 451. 1840*. — [2]) Regnault, Mémoires de l'Académie des Sciences, 21, p. 240, 1847*.

dass die Ströme beider Thermoelemente sich im Galvanometer aufhoben.

e dazu erforderlichen, correspondirenden Temperaturen der Löth- des Wismuth-Antimon- und Eisen-Platinelementes betrugen bei eobachtungsreihe, bei der die kalten Löthstellen resp. die Tem- en 18° und 21° C. besassen:

?t	78,97	131,55	140,49	153,04	184,11	225,11	282,25
b	4,94	8,20	8,52	9,53	10,89	12,54	14,08

i verschiedenen Versuchsreihen ergaben sich grosse Unregel- keiten im Gange beider Elemente; manchmal fanden plötzliche e statt, und häufig waren die beim Abkühlen und wiederholten nen erhaltenen Resultate nicht mehr dieselben, wie beim ersten nen. Auch wenn die Löthungen vermieden wurden, indem als element ein halbkreisförmig gebogenes und auf seiner oberen ufgefeiltes Eisenrohr benutzt wurde, an dessen beide geschlossene im Inneren zwei Platindrähte angeschweisst waren, welche oben geleitet wurden, zeigten sich ähnliche Unregelmässigkeiten. — Bei th-Antimon-Elementen nimmt schon zwischen 15 bis 35° die elek- orische Kraft, welche einer Temperaturdifferenz der Löthstellen C. entspricht, mit der Temperaturerhöhung ab. Eisen-Platin- ite zeigen eine geringere Aenderung der elektromotorischen Kraft; Kupfer-Elemente zeigen bei 240° bei einer Temperaturänderung en Löthstelle um 20 bis 30° kaum eine Aenderung ihrer elektro- schen Kraft. Bei weiterer Erwärmung nimmt dieselbe sogar ab. iernach sind die Thermoelemente nur mit grosser Vorsicht zu raturmessungen zu verwenden.

i den Versuchen des Verfassers betrug in ähnlicher Weise die 349
elektromotorische Kraft für eine Temperaturdifferenz der Löth- von 1° C.:

Silber-Stahl	zwischen 0 und 15°	2,80
	" " " 45	2,79
	" " " 57	2,69
	" " " 70	2,64
	" " " 88	2,62
Kupfer-Eisen	" " " 35	3,90
	" " " 48	3,80
	" " " 61	3,73
	" " " 76	3,61
	" " " 82	3,56

Messing-Eisen	zwischen 0 und 30^0	4,67
	" " " 78	4,37
Kupfer-Neusilber	" " " 32	3,54
	" " " 73	3,82

In den meisten Fällen nimmt also mit Erhöhung der Temperatu die thermoelektromotorische Kraft für gleiche Temperaturdifferenzen d Löthstellen ab.

350 Bei höherer Temperatur sind nach E. Becquerel[1]) die thermoelek tromotorischen Kräfte E eines Platin-Palladium-Elementes, dess eine Löthstelle auf 0°, dessen andere auf die Temperatur t gebracht wird

$t =$ 0	100	200	300	400	500	600	800	1000	1200	140
$E =$ 0	100	216,0	339,9	457,3	625,8	813,4	1242,2	1711,0	2236,5	2806,

Das Element Tellur-Neusilber giebt ebenso ($D = 1$):

$t =$ 0	11,7	97,9	213,6	285,0
$E =$ 0	0,0039	0,0333	0,0626	0,0719

Das Element 2 Gewthle. Antimon, 1 Zink-Neusilber:

$t =$ 0	100	200	300	385,5	Schmelzp. d. Legirung (46
$E =$ 0	0,0088	0,0140	0,0294	0,0401	0,0713

Das Element Halbschwefelkupfer-Neusilber (stark wirkend)

$t =$ 100	200	300	385,5	400	500	600	80
$E =$ 0,0340	0,0598	0,0870	0,1075	0,1263	0,2175	0,2840	0,38

Bei anderen Elementen der letzteren Art sind anfangs die therm elektromotorischen Kräfte kleiner, nähern sich aber den angeführten höheren Temperaturgraden.

Bei weiterer Temperaturerhöhung treten diese Abweichungen n deutlicher hervor, die thermoelektromotorische Kraft erreicht ein M mum und nimmt dann wieder ab.

351 Auch Gaugain[2]) hat einige ähnliche Resultate erhalten. Al malelement diente ein Element Wismuth-Kupfer, etwa von der F (§. 325) gezeichneten Form (der Wismuthbügel war 3 mm dick, se rizontaler Schenkel war 87 mm, seine verticalen 44 mm lang, die lötheten Kupferdrähte $^1/_2$ mm dick). Obgleich verschiedene d Elemente in Folge der ungleichen krystallinischen Structur d muths verschiedene elektromotorische Kräfte zeigten, so war allen zwischen 20 und 100°, wie schon Pouillet angegeben,

---

[1]) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [4] **8**, p. 426,
[2]) Gaugain, Ann. de Chim. et de Phys. [3] **65**, p. 5, 1862*.

Fig. 95.


(Pt-Fe)
(Pt-Zn)
(Pb-Fe)
(Sn-Fe)
(Pt-Cu)
(Cu-Fe)
(Pb-Cu)
(Zn-Fe)
(Cu-Zn)
(Hg-Cu)
(Bi-Cu)
I
(Cu-Fe)
(Sn-Pb)
(Ag-Fe)
(Au-Fe)
(Cu-Au)
(Ag-Au)
(Cu-Ag)
20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300

nahezu bis 160°, wenn die eine Löthstelle auf 20° erhalten, die andere erwärmt wurde, die elektromotorische Kraft der Temperaturdifferenz der Löthstellen proportional. Gold-Kupfer- und Kupfer-Silber-Elemente verhalten sich ebenso; sie sind leicht von constanter elektromotorischer Kraft zu erhalten; indess ist dieselbe sehr schwach. Die Elemente waren verschieden gebildet, theils aus unmittelbar verlötheten Drähten, theils aus ᑌᑎᑌ förmigen Glasröhren, in denen sich Quecksilber befand, und in deren offene Schenkel Metalldrähte gesenkt waren; theils aus zwei Drähten, welche in ein unten geschlossenes Glasrohr eingesenkt waren, welches ein wenig Loth enthielt. Dasselbe wurde bis zum Schmelzen erhitzt und dann erkalten gelassen. Der eine der Drähte wurde mit einer Glasröhre bis auf sein Ende umgeben, um seitliche Contacte zu vermeiden.

Die eine Löthstelle des zu untersuchenden Elementes befand sich meist in einem auf bestimmte Temperaturen erwärmten Gefäss, die Löthstellen des Wismuth-Kupfer-Normalelementes standen in zwei Gefässen, deren eines auf der kälteren Temperatur (20°) erhalten wurde und zugleich die zweite Löthstelle des ersten Elementes aufnahm; deren anderes auf eine erhöhte Temperatur gebracht wurde, bis bei der Verbindung der Elemente gegen einander ein in den Schliessungskreis eingeschaltetes Galvanometer keinen Strom angab.

Die Curven, Fig. 95, stellen die gewonnenen Resultate dar. In denselben bedeuten die Abscissen die Temperaturen der heisseren Löthstelle, während die Temperatur der kälteren Löthstelle constant 20° C. betrug; die Ordinaten geben die entsprechenden elektromotorischen Kräfte. Die Ordinaten der den Elementen Bi-Sb und Bi-Cu zugehörenden Curven sind auf $^1/_{10}$ verkleinert gezeichnet. Sie zeigen sehr deutlich die bei höheren Temperaturen erfolgende Abnahme der elektromotorischen Kräfte und die Umkehrung der Ströme, wenn die zwei Löthstellen desselben Elementes bei einer höheren Temperatur die gleiche Temperaturdifferenz erhalten, wie bei einer niederen. Alle numerischen Resultate sind hier von der Structur der Metalle beeinflusst.

352 Bei noch grösseren Temperaturdifferenzen kann der Strom der Thermoelemente sich auf Null reduciren, und es können sogar Umkehrungen der Stromesrichtung eintreten.

Schon Seebeck fand unter vielen anderen Beobachtungen, dass Kupfer bei höheren Temperaturen in der thermoelektrischen Reihe unter Zinn und Gold, ja selbst unter Stahl, Messing aber zwischen Blei und Zinn steht. Diese Umkehrung des Stromes ist sodann von Cumming[1] bei Combination von Eisen mit Silber, Kupfer, Gold, Messing, Zink beobachtet worden.

---

[1]) Cumming, Annals of Phil. 1823, June, p. 427; Schweigg. Journ. 40 p. 320*.



Löthet man einen Eisendraht zwischen zwei Kupferdrähte [1]), welche n mit dem Galvanometer verbindet, erhält die eine Löthstelle auf 0° l erwärmt die andere, so nimmt zuerst die Intensität des Thermostro- s, welcher durch die erwärmte Löthstelle vom Kupfer zum Eisen geht, 140° zu einem Maximum zu; dann nimmt sie wieder ab bis etwa)° C., wo sie Null ist. Bei noch höherer Temperatur erhält man einen gegengesetzten Strom. Selbstverständlich ist es, dass, wenn man die te Löthstelle nicht auf 0°, sondern z. B. auf 100° bringt, diese Um- ırung schon bei einer niederen Temperatur eintreten muss. Hat man her z. B. die eine Löthstelle auf 0° belassen, die andere so stark er- rmt, dass nur noch ein sehr schwacher Strom vorhanden ist, so kehrt h derselbe beim Erwärmen der ersten Löthstelle auf 100° um [2]).

In gleicher Weise ist nach Becquerel (l. c.) die elektromotorische aft der Thermoelemente

	Maximum	Null
Zink-Silber	120° C.	225° C.
Zink-Gold	70° C.	150° C.

Bei stärkerem Erwärmen kehrte sich auch hier die Richtung des ıermostromes um. Die nicht erwärmte Löthstelle hatte die Tempe- tur 0°.

Nach Hankel [3]), welcher zwei mit dem Galvanometer verbundene 353
·ähte an ihren freien Enden zusammenpresste und sie dort in einem ›agirglase, dessen Temperatur durch ein hineingesenktes Thermometer messen wurde, mittelst eines Sandbades erwärmte, tritt das Maximum ıd die Umkehrung bei folgenden Temperaturen ein:

	Maximum	Umkehrung		Maximum	Umkehrung
nk-Eisen . .	143°	252°	Messing-Eisen.	206°	—
nn-Eisen . .	167	—	Blei-Eisen . .	235	—
ıpfer-Eisen .	169	270	Zink-Silber .	—	155°
lber-Eisen .	184	295	Zink-Kupfer .	—	171
)ld-Eisen . .	195	—	Gold-Messing .	—	224

Hierdurch ändert sich nach Hankel die thermoelektrische Reihe ıit Erhöhung der Temperatur folgendermaassen ab:

[1]) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. 31, p. 371, 1826*; Pogg. Ann. , p. 345*; Traité d'Electricité 2, p. 49, 1834*. — [2]) Svanberg, Pogg. Ann. rgänzungsbd. 3, p. 153, 1853*. — [3]) Hankel, Pogg. Ann. 62, p. 491, 1844*.

Bei geringen Temperaturunterschieden der Löthstellen	Bei grossen Temperatu schieden
Wismuth,	Wismuth,
Neusilber,	Kobalt,
Nickel,	Neusilber,
Kobalt,	Platinblech,
Platinblech,	Nickel,
Gold,	Messing,
Messing,	Gold,
Zinn,	Zinn,
Blei,	Blei,
Kupferdraht,	Eisen,
Zink,	Kupferdraht,
Silber,	Silber,
Galvanisches Kupfer,	Galvanisches Kupf
Cadmium,	Zink,
Eisen,	Cadmium,
Antimon,	Antimon [1]).

Wenn also ein Metall (z. B. Eisen) seine Stellung gegen tes Metall (gegen Silber) umkehrt, so kehren auch die zwisch Metallen liegenden Metalle (galvanisches Kupfer, Cadmium) ihr gegen das erste Metall um. — Alle diese Angaben gelten nur bei den Versuchen benutzten Metalle, da eine Aenderung de ihre Stellung in der Reihe bedeutend abändern kann.

354 Nach diesen Erfahrungen kann man nicht mehr die ther motorischen Kräfte, welche durch die Erwärmung der einen ren Löthstelle über die Temperatur der Umgebung τ hinaus Temperaturen $\tau + t_1$ und $\tau + t_2$ erzeugt werden, proportional peraturerhöhungen t_1 und t_2 setzen; vielmehr sind sie zunäc die rein empirischen Formeln

$$\left.\begin{aligned} E_{t_1} &= b t_1 + c t_1^2 + d t_1^3 + \\ E_{t_2} &= b t_2 + c t_2^2 + d t_2^3 + \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots$$

auszudrücken. Die durch die Erwärmung beider Löthstellen im Schliessungskreise erzeugte thermoelektromotorische Kraft

$$E_{(t_1 - t_2)} = E_{t_1} - E_{t_2} = b(t_1 - t_2) + c(t_1^2 - t_2^2) + d(t_1^3 - t_2^3$$

[1]) Vergl. auch Seebeck, l. c.

Nach den Versuchen von Avenarius [1]) genügt für die gebräuchlichen Thermoelemente von Kupfer-Eisen, Silber-Zink, Platin-Blei, Silber-Eisen, Neusilber-Stahl, Kupfer-Stahl, Kupfer-Zink die Hinzufügung des quadratischen Gliedes, so dass

$$E_{(t_1-t_2)} = b(t_1 - t_2) + c(t_1^2 - t_2^2) \\ = (t_1 - t_2)\{b + c(t_1 + t_2)\} \quad \ldots \ldots \quad 3)$$

ist. Der Werth der thermoelektromotorischen Kraft $E_{(t_1-t_2)}$ wird somit Null für die Temperaturerhöhungen $t_{1,0}$ und $t_{2,0}$

1) wenn $t_{1,0} = t_{2,0}$, also beide Löthstellen gleiche Temperatur haben,

2) wenn $b + c(t_{1,0} + t_{2,0}) = 0$, oder $t_{1,0} + t_{2,0} = - b/c$ . . 4)

Das Maximum der thermoelektromotorischen Kraft ergiebt sich bei der Differentiation, wenn

$$t_1 - t_2 = - \frac{b}{2c}$$

oder nach Gleichung 4), wenn

$$t_1 - t_2 = \frac{t_{1,0} + t_{2,0}}{2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 5)$$

Setzen wir diesen Werth gleich T, so wird

$$E_{(t_1-t_2)} = - 2c(t_1 - t_2)\left(T - \frac{t_1 + t_2}{2}\right) \quad \ldots \ldots \quad 6)$$

Zählen wir die Temperaturen von einer beliebigen Temperatur $t_{1,0} = 0$ an, auf welcher die eine Löthstelle erhalten wird, so tritt das Maximum der elektromotorischen Kraft bei einer Temperatur T ein, welche die Hälfte derjenigen Temperatur T_0 der anderen Löthstelle ist, in welcher der Strom wieder verschwindet. Für denselben Fall reducirt sich die Gleichung 3) auf

$$E_{t_2} = bt_2 + ct_2^2,$$

welche für t_2 die Werthe

$$t_2 = - \frac{b}{2c} \pm \sqrt{\left(\frac{b}{2c}\right)^2 - \frac{E_{t_2}}{c}}$$

liefert.

Dieselbe elektromotorische Kraft E_{t_2} tritt also für zwei Temperaturerhöhungen der erwärmten Löthstelle ein, von denen die eine ebenso weit unter der Temperatur T des Strommaximums liegt, wie die andere darüber.

Trägt man die Temperaturen als Abscissen, die elektromotorischen Kräfte als Ordinaten auf, so ist die erhaltene Curve eine Parabel, deren Axe mit der der Temperatur T entsprechenden Ordinate zusammenfällt und welche nach beiden Seiten gleichmässig abfällt.

---

[1]) Avenarius, Pogg. Ann. 119, p. 406, 1863*.

Werden also die Löthstellen auf zweien Temperaturen erhalten, die gleich viel über und unter T liegen, so verschwindet die elektromotorische Kraft. Die Temperatur T nennt man die Temperatur des neutralen Punktes.

Für eine Reihe von Elementen hat Avenarius die Werthe b und c in Formel 3) experimentell gemessen. Die Thermoelemente waren aus einem Draht gebildet, an dessen Enden zwei Drähte eines anderen Metalles gelöthet waren. Die Löthstellen waren in gebogene Glasröhren eingefügt, die in kupfernen Luftbädern erwärmt wurden. Die Intensität der Ströme wurde an einem Spiegelgalvanometer abgelesen. Entweder wurde die eine Löthstelle auf möglichst constanter Temperatur erhalten und die andere erwärmt, oder die Temperatur beider Löthstellen so verändert, dass die Stromintensität gleich Null wurde. Hierdurch wurden verschiedene Werthe $t_{1,0}$ und $t_{2,0}$ erhalten und so direct die Temperatur T des neutralen Punktes. Die Temperaturerhöhungen t wurden von dem gewöhnlichen Nullpunkt des Thermometers an gezählt. Sie ergab sich für:

Silber-Eisen:	$E = (t_1 - t_2)$ {	3,29424	$-$ 0,00737	$(t_1 + t_2)$ }
Silber-Zink:	$E = (t_1 - t_2)$ {	$-$ 0,298734	+ 0,002143	$(t_1 + t_2)$ }
Kupfer-Eisen:	$E = (t_1 - t_2)$ {	0,9653	+ 0,00175	$(t_1 + t_2)$ }
Platin-Blei:	$E = (t_1 - t_2)$ {	0,085	+ 0,0046	$(t_1 + t_2)$ }

Für den neutralen Punkt ist die Temperatur bei

Silber-Eisen 223,5° Silber-Zink 69,7° Kupfer-Eisen 275,8°.

Für Platin-Blei war kein Maximum zu beobachten; nach der Formel müsste es bei $-$ 22,96° liegen.

Kohlrausch und Ammann[1]) finden entsprechend der obigen Formel die thermoelektromotorische Kraft E folgender Ketten, deren Löthstellen auf 16° C. und t^0 erhalten werden:

Neusilber-Kupfer $E = 0{,}0001549\,t + 0{,}000000291\,t^2$
Kupfer-Eisen $E = 0{,}0000969\,t - 0{,}000000149\,t^2$
Neusilber-Eisen $E = 0{,}0002476\,t + 0{,}000000196\,t^2$

mittelst der Compensationsmethode. Die Einheit von E ist aus der Weber'schen elektromagnetischen Einheit der Stromstärke und der Siemens'schen Widerstandseinheit abgeleitet, wonach die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes (mit verdünnter Schwefelsäure von 1,06 specif. Gewicht) gleich 10,71, die des Grove'schen Elementes gleich 19,98 ist.

---

[1]) F. Kohlrausch u. Ammann, Pogg. Ann. 141, p. 456, 1870*; Gött. Nachr. 1870, 17. August, p. 400*.



Nach Tidblom[1]) ist in der Formel $E = (t_1 - t_2)[b + c(t_1 + t_2)]$ 357
innerhalb der Temperaturgrenzen von etwa 7,5 bis 550°:

	$10^3 b$	$10^5 \frac{c}{b}$		$10^3 b$	$10^5 \frac{c}{b}$
Pt-Sn	349	579	Pt-1 Sn 3 Pb .	358	575
Pt-Pb	376	479	Pt-1 Sn 4 Pb .	410	444
Pt-Zn	608	594	Pt-1 Sn 5 Pb .	383	496
Pt-Cd	867	519	Pt-Pb_2Zn . .	464	585
Pt-Sn_6Zn . . .	392	498	Pt-PbZn_2 . .	492	528
Pt-SnZn . . .	496	528	Pt-PbZn_4 . .	573	546
Pt-Sn_3Pb . . .	389	447	Pt-Mg . . .	350	468

Das Mittel der Werthe $10^5 c/b$ ist demnach 576, wovon die Werthe selbst freilich bis zu 24 Proc. (bei Pt-1 Sn 4 Pb) abweichen.

Ferner findet Tidblom für Bi-Pt $b = 6{,}257$, für Pt-Sb $b = 3{,}241$, $c = 0{,}00745$.

Naccari und Bellati[2]) beobachteten nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode die elektromotorische Kraft der im Folgenden erwähnten Elemente und fanden in der Formel 6 des §. 354 für:

	$2c$	T	t_a	t_b
Blei-Neusilber	2,7646	—92,3	336,2—509,5	284,9—287,4
15,2 Blei 1,0 Antimon-Neusilber .	4,315	68,0	333,0—506,7	288,9—291,0
3,4 Blei 1,0 Antimon-Neusilber .	5,1858	89,7	336,7—476,3	289,4—293,8
1,0 Blei 1,2 Antimon-Neusilber .	7,4674	100,91	338,0—508,4	289,8—291,9
1,0 Blei 2,95 Antimon-Neusilber	9,6732	158,7	338,6—517,5	288,5—291,3
1,0 Blei 5,91 Antimon-Neusilber	10,41	168,1	332,2—488,4	289,7—291,7
Antimon-Neusilber	— 10,963	— 0,55	340,0—492,0	288,5—291,2
Zinn-Neusilber	4,8208	92,9	329,1—465,6	291,7—293,2
8,7 Zinn 1,0 Antimon-Neusilber	3,8642	52,0	337,6—478,4	293,3—297,2
1,9 Zinn 1,0 Antimon-Neusilber	5,0555	54,35	332,2—487,8	296,5—302,7
1,0 Zinn 2,1 Antimon-Neusilber	6,1981	40,48	337,2—480,1	301,1—304,4
1,0 Zinn 5,2 Antimon-Neusilber	7,8735	50,0	323,4—480,1	298,3—299,7
1,0 Zinn 10,3 Antimon-Neusilber	8,6461	52,65	335,8—479,1	297,0—301,2
Antimon-Neusilber	11,689	9,9	324,2—474,1	298,3—302,8

1) Tidblom, Termoel. undersök. Lunds Univers. Års-Skrift [2] 10, 1873*. — 2) Naccari und Bellati, Elettricista 1, p. 329, 362, 1877*; Beibl. 2, p. 102*

Zur Bestimmung der Einheit der elektromotorischen Kraft diente di derstandseinheit die Quecksilbereinheit, als Einheit der Stromintensi die von Jacobi. t_a und t_b bezeichnen die Grenzen, innerhalb dere Temperaturen der Löthstellen, welche sich in Kolben voll Oel be den, verändert wurden.

Für Elemente aus Natrium und Kalium[1]), welche geschmolzen i e dünne Glasröhre gebracht, und in die vor dem Erstarren an beide den Kupferdrähte eingelegt waren, wurde von Naccari und Bel ti die thermoelektrische Kraft aus den Ausschlägen eines damit ver ndenen Spiegelgalvanometers bestimmt und dann die entsprechende aft eines Kupfer-Blei-Elementes subtrahirt. So ergaben sich die elektro torischen Kräfte gegen Blei, wie sie in elektromagnetischen Einheiten $= 11{,}24 . 10^{10}$) durch die Formel 6 des §. 354 dargestellt wurden, nn die Temperaturen in der absoluten Scala gemessen sind und für

Pb-Na	$2c = -3528{,}3$	$T = 210{,}96$
Pb-K	$2c = -4126{,}25$	$T = 60{,}60$
Pt-K (geschmolzen)	$2c = +2529{,}87$	$T = 80{,}79$

Die Temperaturen mögen in der absoluten Scala gemessen sein. Neh n wir an, dass jedes Metall bei Combination mit allen übrigen seine rmoelektrischen Eigenschaften beibehält, so können wir den Coeffi nten $2c$ in Gleichung 6) §. 354, welcher die Abweichungen der ther elektromotorischen Kraft von der Proportionalität mit der Tempera erhöhung bezeichnet, $2c = k_2 - k_1$ schreiben, wo k_2 und k_1 die Ver lerungen des thermoelektrischen Verhaltens jedes einzelnen Metalls stellen.

Sind die Temperaturen t_1 und t_2 nur um die sehr kleine Grösse dt_1 i einander verschieden, also $t_2 = t_1 + dt_1$, so wird dann

$$\frac{d\varepsilon}{dt_1} = (k_2 - k_1)\{T - t_1\}.$$

dt_1 ist die durch die Einheit der Temperaturerhöhung bei der Tempe ur t_1 erzeugte elektromotorische Kraft. Werden also die Werthe $d\varepsilon/dt_1$ Ordinaten in einem Coordinatensystem, Fig. 96, verzeichnet, dessen Ab ssen die Temperaturen angeben, und bezieht man dieselben alle auf Combination der verschiedenen Metalle mit Blei, dessen Structur mit Temperaturerhöhung sich kaum ändert, für welches also $k_1 = 0$ zu nmen ist, so sind die Curven $d\varepsilon/dt_1$ gerade Linien, unter denen die rve für das Blei mit der Abscissenaxe zusammenfällt.

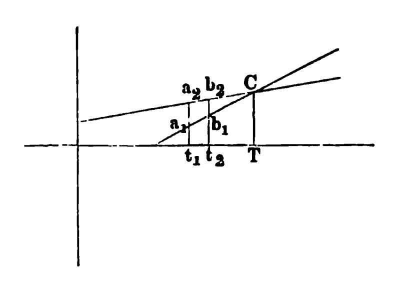
Die Werthe $d\varepsilon/dt_1$ für die Combination je zweier Metalle bei der nperatur t sind dann die Differenzen der Ordinaten ($t_1 a_1$ und $t_2 a_2$)

[1]) Naccari und Bellati, N. Cimento [2] 16, p. 5, 120, 1876*; Beibl. 1, 59*.



ne Metalle bei dieser Temperatur; die Abscisse T des Schnitt- ›s C der ihnen entsprechenden geraden Linien ist der neutrale Punkt; die thermoelektromotorische Kraft, wenn eine ihrer Contactstellen auf der Temperatur t_1, die andere auf der Temperatur t_2 erhalten wird, ist gleich dem Viereck $a_1 a_2 b_1 b_2$, welches zwischen den ihnen entsprechenden linearen Curven und den Abschnitten der Ordinaten für die beiden Temperaturen t_1 und t_2 liegt.

Fig. 96.



›ie Werthe k_1 und k_2 (wenn k für Blei gleich Null ist) sind durch ıngenten der Neigungswinkel der einzelnen Linien gegen die Ab- ıaxe dargestellt.

;ur Feststellung der für die einzelnen Metalle geltenden Linien 359
f sind zuerst von W. Thomson[1]) Versuche angestellt worden. łöhren von Kupferblech waren von concentrischen, oben offenen, 'en Kupferröhren umgeben; der Zwischenraum zwischen ihnen war el gefüllt, welches durch Umrühren überall auf gleicher Tempe- erhalten werden konnte. Zwei solcher Doppelröhren wurden mit Axen in einer geraden Linie über Gasbrennern aufgestellt. Durch ben wurde zuerst eine Röhre von Papier oder Glas gesteckt, ein hindurchgezogen, welcher aus zwei mit den Galvanometerdrähten ndenen Drähten von gleichem Metall bestand, zwischen welche ein aus anderem Metall gelöthet war, und derselbe mit Watte um- Die Löthstellen befanden sich gerade in der Mitte der Kupfer- ı, bis wohin auch Thermometer eingeschoben waren. — Für Ver- bei niederen Temperaturen befanden sich die zusammengelötheten e mit den Thermometern in einem Glasrohre, über welches an den Jöthstellen entsprechenden Punkten Holzkästen geschoben waren, ›lche Kältegemische u. s. f. gebracht wurden. Zuerst wurde die Jöthstelle erwärmt, dann nach einiger Zeit auch die andere. Man lie verschiedenen Temperaturen beider Löthstellen so lange mög- gleichmässig steigen, bis sich die Richtung des einmal entstande- tromes umkehrte, liess die Temperaturen wieder sinken, bis die Stromesrichtung wieder hervortrat u. s. f. Das Mittel aus den eraturen, bei denen kein Strom stattfindet, ist die des neutralen tes.

W. Thomson, Phil. Trans. 1856, 3, p. 698*.

Thomson giebt nur bei einem Versuche mit einem zwischen Bleiktroden gelötheten Draht die Temperaturdifferenzen der in beiden ihren befindlichen Thermometer während der Beobachtung der Stromerıkehrung an. Bei diesem aber schwankt die Lage des neutralen Punk- bei Aenderung jener Differenz von 50 bis $185^1/_2{}^0$ C. nur zwischen 3 und 120,75°. — Auf diese Weise findet Thomson den neutralen ınkt zwischen:

Platin (3) -	Messing	— 14° C.	Hart Stahl-Cadmium		57
Platin (1)	Cadmium	— 12,2	Platin (1)	Kupfer	64
Silber	Gold	— 5,7	Gold	Zink	71
Platin (3)	Gold	— 3,06	Platin (1)	Messing	99
Platin (1)	Silber	— 1,5	Platin (1)	Blei	121
Platin (1)	Zink	8,2	Platin (1)	Zinn	130
Zinn	Messing	33	Eisen	Cadmium	162,5
Platin (2)	Blei	36	Eisen	Gold	223—253,5
Platin (2)	Messing	38	Eisen	Silber	237
Platin (2)	Zinn	44	Eisen	Kupfer	280
Blei	Messing	44			
Silber	Zink	47—71			

Vollständiger hat Tait[1]) diese Verhältnisse untersucht und dabei wohl den neutralen Punkt als auch den Gang der elektromotorischen Kräfte verschiedener Thermoelemente festgestellt, der sich entsprechend den Beobachtungen von Avenarius bei Eisen-Zink-, Eisen-Kupferelementen als eine parabolische Function der Temperatur herausstellte.

Die neutralen Punkte ergaben sich für:

Fe-Cu I	265	Fe-Al	(387)
Fe-Cu II	260	Fe-Ag	(1357)
Fe-Cd	159	Cu (I)-Cd	(— 23)
Fe-Zn	199	Cu (I)-Zn	(— 146)
Fe-Ag	235	Cu (I)-Ag	(— 687)
Fe-Pb	(357)	Cu (II)-Pb	(— 213)
Fe-Messing	(318)	Pb-Cd	(— 74)
Fe-Pt	(519)	Pb-Pd	(— 188)
Fe-Sn	(416)	Pb-Zn	(— 78)
Fe-Pd	(1908)	Pb-Ag	(— 262)

Die eingeklammerten Werthe sind nicht direct zu bestimmen.

---

[1]) Tait, Pogg. Ann. 152, p. 427, 1874*; Proceed. Edinb. Roy. Soc. 1872 u. 73, 8, p. 32 (Eisen), p. 44 (Eisen-Gold-Palladium), p. 182 (Nickel), 1873 u. 1874. 208 (Diagramm), p. 350 (Natrium), p. 362 (Natrium, Kalium); Trans. Roy. Soc. Edinb. 27, 1872 u. 1873, p. 125 (Diagramm, Zusammenfassung).

Für einige andere Stoffe haben Knott und Mac Gregor[1]) die
alogen Bestimmungen im Laboratorium von Tait vorgenommen.

Die zu untersuchenden Substanzen *A* wurden mit zwei Drähten aus
girungen (*M*, *N*) von Platin-Iridium am einen Ende zusammengebun-
n und daselbst erwärmt. Die drei freien Enden wurden an dünnen
pferdrähten festgebunden und durch einen Quecksilbercommutator mit
iem Galvanometer verbunden. Die letzteren Contacte waren in Gläser
l destillirten Wassers getaucht, welche von einem Strom von kaltem
asser umspült waren. Die Erwärmung der zu erhitzenden Contactstelle
schah durch Ueberstülpen einer erhitzten Eisenröhre. Zur Bestimmung
r Temperatur wurden die Thermoströme zwischen den beiden Drähten
und *N* in schneller Abwechselung mit denen zwischen *A* und *M* oder
beobachtet. Zuweilen wurde auch noch ein vierter Draht von bekann-
n thermoelektrischen Verhalten mit *A*, *M*, *N* verglichen. Die stören-
n Einflüsse der Temperaturänderungen der kalten Löthstellen und
nderungen der Widerstände sind gering; bei der Messung der Tempe-
ur der heissen Löthstelle sind sie bei hohen Temperaturen grösser,
die elektromotorische Kraft zwischen *M* und *N* nicht genau der Tem-
raturdifferenz ihrer Löthstellen proportional ist.

Aus den erwähnten Versuchen von Tait, Knott und Mac Gre- 360
r ergiebt sich *k* (für Blei ist $k = 0$ genommen), wobei als Einheit
r elektromotorischen Kraft etwa 10^{-10} der Kraft einer Grove'schen
tte gewählt ist, wie folgt:

	$10^5 k$		$10^5 k$
Fe	— 247	Au	+ 52
Stahl	— 171	Cu	+ 48
M	0	Pb	0
N	0	Sn	+ 28
Pt (weich)	— 56	Al	+ 20
Pt Ni	— 56	Pd	— 182
Pt (hart)	— 38	Ni (bis 175°)	— 260
Mg	— 48	Ni (250 bis 310°)	+ 1225
Argentan	— 260	Ni (> 340°)	— 260
Cd	+ 218	Gaskohle	— 193
Zn	+ 122	$AgPd_{20}$	— 830
Ag	+ 76	$AgPd_{25}$	— 1243

[1]) Knott und Mac Gregor, Trans. Roy. Edinb. Soc. 28, p. 321, 187.

	$10^5 k$		$10^5 k$
$PtIr_6$	— 1026	$PtAg_{35}$	+ 1607
$PtIr_{10}$	— 179	MgTl	— 102
$PtIr_{15}$	— 296	Na	— 213
$PtIr_{15}$	+ 133	K	— 67
$AuFe_5$	+ 991	Co	— 585

Die Zahlen neben Ir und Ag bezeichnen den Procentgehalt Legirungen an diesen Metallen.

Das Kobalt[1]) war auf einer Aluminiumplatte aus Kobaltchlorid trolytisch niedergeschlagen, worauf das Aluminium durch Siede Natronlauge gelöst wurde. Mit Palladium zusammen zeigte es bei einen neutralen Punkt.

Die aus den vorliegenden Beobachtungen von Tait, Knott Mac Gregor sich ergebenden Linien für $d\varepsilon/dt$ sind auf beifolge Curventafel verzeichnet, in welcher als Abscissen die Temperatur Centigraden, als Ordinaten die Werthe $d\varepsilon/dt$ angegeben sind. I Tafel ist als Einheit der elektromotorischen Kraft $105 \cdot 10^{-9}$ D ge men. Für die Linie für Kobalt, welche weit ausserhalb der übrigen ist eine besondere kleine Tafel gezeichnet, um ihre Lage gegen die gen zu charakterisiren.

Genauere Angaben erscheinen überflüssig, da geringe Verun gungen, Unterschiede in der Härte u. s. f. das Verhalten der Metalle wesentlich ändern können.

1 Bei einzelnen Elementen, namentlich Combinationen mit Eisen Legirungen von Platin mit Iridium, Nickel und Kupfer, finden sic deutende Abweichungen der elektromotorischen Kräfte von den die Parabel dargestellten Werthen, ja die betreffenden Curven z nach Tait[2]) Hin- und Herbiegungen, so dass für solche Combi nen zwei oder mehrere neutrale Punkte existiren. So wurde eine stelle von Eisen und hartem Platin langsam zum Weissglühen e und der Thermostrom durch ein Galvanometer geleitet. Dabei stie Ausschlag bis auf 110 Scalentheile, sank dann auf 95, stieg wieder, nochmals und stieg wiederum bis zum Schmelzen der Löthung.

[1]) Die vorläufige Bestimmung für Kobalt von Knott, Mac Gre C. Michie Smith, Proceed. Roy. Edinb. Soc. 9, p. 421, 1876*. I von Kalium und Natrium siehe auch die Bestimmungen von Nacc. Bellati, §. 357. — [2]) Tait, Nature 23. Mai 1873*; Pogg. Ann. 152 1874*; Proceed. Roy. Soc. Edinb. 7, p. 773, 1872*.

200°
250°
300°
350°
400°
Pt.Jr.15
Pt.Jr.20
M
Pt.Jr 10
Ag
N
Au
Fe
C
Pt
Au Fe
Mg Tl
Pb
Mg
Fe
Cu
0
Pb
Pd
100
200
Ni
Co
0°
100°
200°
300°



Abkühlen ergaben sich die umgekehrten Resultate; nur verschoben sich bei wiederholten Temperaturänderungen die neutralen Punkte. Bei einem Element von Eisen und einer Legirung von 15 Proc. Iridium und 85 Proc. Platin stieg der Ausschlag des Galvanometers auf 53,5 bei 240° C., sank auf — 50, stieg auf — 39,5 und fiel wieder. Auch Elemente mit Nickel zeigen diese mehrfachen Umkehrungen (siehe auch die Tafel).

Die Abweichungen der thermoelektromotorischen Kräfte von der 362
Proportionalität mit der Temperaturdifferenz der Löthstellen können einmal darin begründet sein, dass sich wirklich die Stellung der Metalle selbst in der thermoelektrischen Reihe mit der Temperaturerhöhung ändert, indem sich durch dieselbe ihre Molecularstructur ändert, die Metalle härter oder weicher werden u. s. f. Sodann können aber auch in den einzelnen Metallen thermoelektrische Erregungen zu den ursprünglichen hinzutreten. Legen wir z. B. einen Eisen- und einen Kupferstab an beiden Enden an einander und erhitzen ihre eine Contactstelle, so haben wir in dem Schliessungskreise der Reihe nach die thermoelektromotorischen Kräfte von kaltem Kupfer | kaltem Eisen, kaltem Eisen | heissem Eisen, heissem Eisen | heissem Kupfer, heissem Kupfer | kaltem Kupfer, wobei selbstverständlich in jedem Metall unendlich viele Contactstellen kälterer und immer wärmerer Theile vorhanden sind. Aendern die Metalle durch Erhitzen ihre Structur, so verhalten sich die heisseren Metalle den kälteren gegenüber wie ganz andere Stoffe, so dass also nicht nur an der heissen Löthstelle Aenderungen der thermoelektrischen Kraft auftreten, sondern sich zu ihnen noch die thermoelektromotorischen Kräfte in den Metallen selbst addiren. Hat die Summe der oben aufgeführten elektromotorischen Kräfte das entgegengesetzte Vorzeichen bei hohen, wie bei niederen Temperaturen, so kehrt sich die Stromesrichtung um. Je nachdem die thermoelektrische Erregung in den Metallen selbst im einen oder anderen Sinne erfolgt, kann dann das Glied mit t^2 in der Formel von Avenarius positiv oder negativ sein. Aendert sich die Structur der Metalle mit Erhöhung der Temperatur gleichmässig, so geschieht dies auch mit der thermoelektromotorischen Kraft; die einfacheren Formeln des §. 354 geben ihre Grösse an. Finden die Aenderungen unregelmässiger statt, treten mit Erhöhung der Temperatur abwechselnd Perioden grösserer und geringerer Härte ein, so ist auch der Gang der thermoelektrischen Kraft complicirter, sowohl an der Contactstelle wie in den einzelnen Metallen selbst; so z. B. bei Elementen von Eisen und einem anderen Metalle. Bekanntlich zieht sich dem entsprechend das Eisen nach Gore [1]) beim Erkalten von der Weissgluth erst zusammen, dehnt sich dann bei schwacher Kirschrothgluth wieder aus, wobei es nach Barrett [2]) sich von Neuem stärker erhitzt, und zieht sich

[1]) Gore, Proceed. Roy. Soc. 17, p. 260, 1869*; Phil. Mag. [4] 37, p, 59, 1869*. — [2]) Barrett, Phil. Mag. [4] 26, p. 472, 1873*.

nn erst weiter zusammen. Beim Erhitzen zeigt das Eisen das umgehrte Verhalten: der Ausdehnung folgt eine kurze Zusammenziehung d dieser erst eine weitere Ausdehnung.

Die thermoelektromotorische Kraft einiger Metalle beim hmelzen und Erstarren wurde von v. Fitz-Gerald-Minarelli[1]) ch der Methode von Paalzow bestimmt. Dünne Platin-, Antimon-, ık-, Eisenstäbe wurden in das in einem Thontrichter geschmolzene etall eingesenkt, letzterer wurde an seinem weiteren Ende durch kreismig gestellte Brenner erhitzt und der Strom von unten aus dem lteren Hals des Trichters, sowie von dem eingetauchten Metallstab ableitet. Die elektromotorische Kraft wurde mit der eines Eisen-Neuber-Elementes verglichen, dessen elektromotorische Kraft auf die eines ıpfer-Neusilber-Elementes gleich 1 reducirt war. Es zeigte sich kein rung der elektromotorischen Kraft beim Schmelzen, wie auch schon n Obermeyer[2]) constatirt hatte. Die thermoelektromotorischen äfte sind im Mittel beim Schmelzpunkte:

Pb-Sb	4,403	Bi-Pt	2,720
Pb-Zk	0,723	Bi-Sb	5,179
Bi-Fe	4,274	Sn-Zn	0,393
Bi-Cu	3,421	Sn-Sb	2,677

Meist sind die thermoelektrischen Kräfte beim Schmelzen und Errren identisch; nur bei den Wismuth-Elementen und dem Zinn-Antion-Element finden sich Abweichungen, da bei diesen Metallen wohl berschmelzung und auch ein Unterschied des Erstarrungspunktes vom hmelzpunkt eintritt.

4. Elektricitätserregung bei der Berührung ungleich warmer nicht elektrolysirbarer Körper.

Man hat mehrfach beobachtet, dass bei Berührung zweier Platten ıs gleichem Stoff eine Elektricitätserregung auftritt, wenn dieselben rschiedene Temperaturen besitzen.

So fanden schon Bergmann, und nach ihm Beccaria und von erbert, dass, wenn zwei verschieden warme Harzst

[1]) von Fitz-Gerald-Minarelli, Wien. Ber. 71
Obermeyer, Wien. Ber. 66 [2], p. 65, 1872*.

ander gerieben und dann an einem Bohnenberger'schen Elektroskop untersucht werden, der wärmere sich negativ, der kältere positiv ladet[1]). Aehnlich verhalten sich zwei mit Wachstaffet oder Seide überzogene Stäbe. Dagegen wird beim Reiben von zwei Stücken Zink, Eisen oder Antimon das heissere positiv[2]). Entsprechend werden Zeugstreifen, Siegellackstangen, welche man an einer Stelle eines anderen ihnen gleichartigen Körpers ihrer ganzen Länge nach hin- und herreibt, positiv, da letzterer hierbei stärker erwärmt wird. Auch Coulomb[3]) fand, dass kaltes wollenes Zeug beim Reiben an polirten Metallen positiv, warmes negativ wird.

Nach Gaugain werden beim Auflegen von Platten von Kohle, Wismuth, Blei, Zinn, Zink, Eisen, Anthracit, Pyrit, welche an isolirenden Haltern befestigt und auf 100° erwärmt sind, auf kalte Platten von gleichem Stoff und Abheben die heissen Platten stets negativ, die kalten positiv geladen. Nur beim stark erhitzten Wismuth und Eisen zeigen sich zuweilen entgegengesetzte Ladungen. Antimon giebt sehr veränderliche Resultate[4]).

Bei neueren Versuchen von Knott[5]) wurden die Metalle in Plattenform auf einander gelegt. Die untere lag auf einem mit verschieden warmem Wasser gefüllten Glascylinder und war mit einem Quadrantelektrometer verbunden. Die obere wurde nur momentan an die untere gebracht und dann abgehoben. Die Platten waren vor jedem Versuch mit Schmirgelpapier abgerieben. Heisses Eisen, Kupfer, Zink, Zinn war elektronegativ gegen das gleiche kalte Metall.

Die Potentialdifferenzen stiegen mit der Temperaturdifferenz gleichmässig. Bei Zink, Eisen, Kupfer standen dieselben cet. par. im Verhältniss von 9 : 76 : 39.

Die Aenderungen des elektromotorischen Verhaltens mit Erhöhung 365
der Temperatur zeigen sich auch bei einigen Versuchen von Hoorweg[6]). Er brachte in einem zu erwärmenden doppelwandigen, durch concentrirte Schwefelsäure trocken zu erhaltenden Kasten eine an einem L förmigen Stabe befestigte Messingplatte auf die zu untersuchenden Platten, hob sie mit oder ohne Reibung ab und näherte sie einer mit dem Quadrantelektrometer verbundenen zweiten, auf Glasfüssen stehenden Messingplatte. Der Ausschlag des Elektrometers gab die folgenden Potentialdifferenzen ($D = 1$) bei den Temperaturen t:

---

1) Siehe Belli, Corso di fisica sperim. 3, p. 29*; Gehler's Wörterbuch, 3, p. 246*. — 2) Nobili, Mem. ed osserv. 1, p. 84, Firenze 1834*. — 3) Coulomb, s. Biot, Traité de Phys. 2, p. 355*. — 4) Righi, N. Cimento. [2] 13, p. 210*; J. de Phys. 4, p. 275, 1875*; Sul principio di Volta, Bologna 1873, p. 35*. — 5) Knott, Pro[illegible] Soc. Edinb. 1879 u. 1880, p. 362*; Beibl. 5, p. 187*. — 6) Hoorweg[illegible] p. 562, 1880*.

	$t = 16^0$	26^0	36^0	46^0
Schwefel-Messing	— 0,8	— 1,5	— 1,5	— 3,0
Kautschuk-Messing	+ 0,25	— 0,5	— 1,5	— 4,0
Papier-Messing	+ 0,44	+ 0,21	+ 0,16	+ 0,04

In Wasserstoff ergaben sich dieselben Resultate.

Bei allen diesen Versuchen können durch die Erwärmung die Oberlächen der Körper modificirt werden. Dies erkennt man daran, dass auch ach dem Erkalten das elektromotorische Verhalten der erwärmten 'latten verändert bleibt, wie Knott beobachtete. Die Versuche geben lso keinen sicheren Nachweis dafür, dass wirklich durch die Temperaturrhöhung allein das elektrische Verhalten des Körpers sich ändert.

Auch galvanische Ströme können beim Aneinanderlegen der ungleich varmen Enden zweier Stäbe von gleichem oder verschiedenem Metall ereugt werden.

Diese Ströme wurden schon von Ritter[1]) im Jahre 1798 beobchtet, als er zwei Froschschenkel an ihren unteren Enden leitend verand und ihre Nerven vermittelst nasser Schwämmchen mit zwei Zinktangen in Berührung brachte. Wurde das Ende der einen Zinkstange rwärmt und mit der anderen berührt, so zeigte das Zucken des mit der rsteren verbundenen Schenkels die Entstehung eines galvanischen Stromes an, welcher von der heissen zur kalten Zinkstange durch die Berührungsstelle beider hindurchging.

Zur Erzeugung dieser Ströme braucht die Structur der verschieden warmen Stäbe nicht von vornherein verschieden zu sein.

Verbindet man z. B. nach Becquerel[2]) zwei ganz gleiche Platinrahte mit den Leitungsdrähten des Galvanometers, erwärmt den einen on ihnen und legt ihn auf den anderen, so erhält man einen Thermotrom, welcher durch die Berührungsstelle vom warmen zum kalten Draht iesst. Messingdrähte zeigen dasselbe Verhalten.

Bei der Beobachtung der Richtung und Intensität der so entstehenen Ströme veranlassen die oft nicht zu vermeidenden Structurverschieenheiten der berührten Körper, sowie die bei verschieden starker Eritzung auftretenden Aenderungen der Stromesrichtungen mannigfache Inregelmässigkeiten, mit denen viele Resultate beim Berühren heisser nd kalter Drähte und Kohlenspitzen, sowie beim Eintauchen derselben n Quecksilber behaftet sind[3]). Von ihnen sind auch die in folgenden

---

[1]) Ritter, Gilb. Ann. 9, p. 292, 1801*. — [2]) Becquerel, Ann. de Chim. t de Phys. 23, p. 140, 1823*. — [3]) Nobili, Bibl. univ. 37, p. 119, 182... Iatteucci, Bibl. univ. Nouv. Sér. [3] 15, p. 187, 1838*; Pogg. Ann. 47, p. ... 'orsselmann de Heer, Pogg. Ann. 47, p. 602; 49, p. 114, 1840*. Prieaux, Phil. Mag. 3, p. 205, 262, 398, 1838*. Henrici, Pogg. Ann. 80, p. ... 850*.



Tabelle zusammengestellten Resultate von Emmet[1]) nicht frei. In derselben ist das in der verticalen Reihe stehende Metall das erwärmte, das in der oberen horizontalen Reihe stehende das kalte. Die Richtung des Stromes durch die Berührungsstelle ist mit + bezeichnet, wenn er vom warmen zum kalten Metall (mit der Wärme), mit —, wenn er umgekehrt fliesst.

Warm	Kalt												
	Wismuth	Antimon	Arsenik	Platin	Kupfer	Silber	Blei	Zinn	Zink	Eisen	Quecksilber	Nickel	Gold
Wismuth	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Antimon	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	
Arsenik	—	+	—	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
Platin	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Kupfer	—	+	+	—	+	+	—	+	+	—	+	—	
Silber	—	+	+	—	—	+	—	—	+	—	—	—	—
Blei	—	+	+	0	—	0	—	0	+	+	0	0	0
Zinn	—	+	+	0	0	0	—	—	+	0	—	—	0
Zink	—	+	+	—	0	+	—	+	—	0	—		—
Eisen	—	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Quecksilber	—	+	+	—	—	—	—	—	—	+	—		—
Nickel	—	—	+	+	—	+	—	—		+		—	
Gold						+	—	+	+	+	—?		+

Genauere Angaben in diesem Gebiete rühren von Magnus[2]) her. Ein Blechcylinder A, Fig. 97 (a. f. S.), war unten von zwei horizontalen sich kreuzenden Röhren BC und DE durchsetzt, in welche von oben eine dritte verticale Röhre K einmündete. Durch Rohr BC war ein Draht fg gesteckt, dessen eines Ende mit dem einen Ende des Galvanometerdrahtes verbunden war. Das Gefäss A wurde mit kochendem Wasser gefüllt. Nachdem sich der Draht fg im Inneren desselben erwärmt hatte, wurde durch das Rohr DE ein zweiter kalter Draht hi gesteckt, welcher die Temperatur 8° C. hatte und mit dem anderen Ende des Galvanometerdrahtes verbunden war, so dass er horizontal über dem Draht fg lag. ...rmittelst eines mit Blei beschwerten, in das Rohr K gestekten Holz-

...25, p. 271, 26, p. 311; Dove's Repertorium 1, ...
... 83, p. 469, 1851*. Auch Gaugain, Ann.
...

stabes L wurden die Drähte an einander gedrückt, und die Al kung der Galvanometernadel beobachtet. — Um Versuche bei höh Temperaturen anzustellen, w ein enges U förmiges Glasrohr dessen einem Schenkel der Draht bis in die Biegung des R res gesteckt war, in einem Met bade erwärmt, und der and kalte Draht durch den ande Schenkel bis auf jenen Draht hin geschoben. Beide Drähte wa mit dem Galvanometer verbund Die Oberflächen der Drähte wurd vor jedem Versuche gereinigt.

Fig. 97.



In der folgenden Tabelle ist bei den verschiedenen Versuchen obachtete Ablenkung der Nadel Galvanometers aufgezeichnet u mit dem Zeichen + versehen, we der Strom durch die Berührun stelle vom warmen zum kalten M tall ging; im entgegengesetzen Fa mit dem Zeichen —.

I. Der eine Draht auf 100° C., der andere auf 8° C.

	Beide Drähte		Ein Draht hart, der andere weich	
	hart	weich	der harte warm	der weiche war
[illegible]	— 40	— 72	— 5, dann + 24	— 80
[illegible]	— 7	— 3	— 73	+ 68
[illegible]	— 3	— 8	— 24	+ 15
[illegible]	— 7	— 10	+ 7	— 20
[illegible]	+ 28	+ 28	+ 62	— 34
[illegible]	+ 24	+ 22	+ 13	+ 36
[illegible]	+ 5	+ 6	+ 3	+ 5
[illegible]	+ 6	+ 5	+ 2, dann — 11	+ 19
[illegible]	+ 26	+ 15	— 53	+ 55
[illegible]	+ 3	+ 12	— 90	+ 90
[illegible]	+ 6	+ 12	— 82	+ 78
[illegible]	0	0	0	0
[illegible]	unbestimmt			



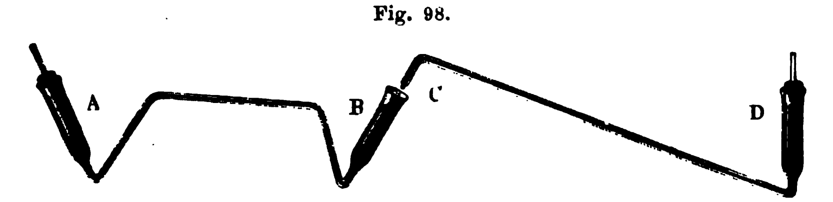
II. Der eine Draht auf 250° C., der andere auf 8° C.

	Beide Drähte		Ein Draht hart, der andere weich	
	hart	weich	der harte warm	der weiche warm
Silber I	+ 20	— 17	— 90	— 3, dann + 90
Platin	+ 84	+ 80	+ 90	+ 90
Gold I	+ 17	+ 28	+ 12	+ 27
Gold II	+ 54	+ 31	+ 10, dann — 30	+ 69
Silber II	+ 90	+ 90	+ 6, dann — 90	+ 90
Quecksilber . . .	0	0	0	0
Blei	unbestimmt			

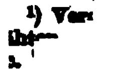
Das Gold I enthält 2,01 Proc. Silber, das Gold II 9,7 Proc. Kupfer, das Silber I war rein, das Silber II enthielt 25 Proc. Kupfer. — Bei höheren Temperaturen ändern sich also auch hier oft die Erscheinungen[1]).

Zwischen warmem und kaltem Quecksilber zeigt sich nach Magnus 368
nie ein Thermostrom. Die Versuche wurden in folgender Art angestellt. — Zwei Glasröhren *AB* und *CD* mit angeblasenen Glasgefässen, Fig. 98, wurden mit Quecksilber gefüllt, in *A* und *D* die Galva-

Fig. 98.



nometerdrähte getaucht, und sodann wurde entweder das Quecksilber in *B* erwärmt und die kalt gehaltene Spitze *C* voll Quecksilber hineingesenkt, oder umgekehrt die Spitze *C* erhitzt und in das kalte Quecksilber in *B* getaucht. Magnus erhielt keinen Strom, obgleich beim Erwärmen eines in den Stromkreis eingefügten Thermoelementes sogleich eine Ablenkung der Galvanometernadel eintrat, und somit das Quecksilber in *B* mit dem in *C* wirklich in metallische Berührung gekommen war.



1) Ver[illegible] ...schlag zwischen Platin- ...t. Proceed. Edinb.

Das gleiche Resultat hat schon früher Matteucci[1]) erhalten, inde
drei mit Quecksilber gefüllte Näpfchen neben einander setzte, die bei
äusseren mit dem Galvanometer verband, und in die Näpfchen Bö
einsenkte, welche mit Quecksilber gefüllt waren und deren eines Ende
wärmt wurde. Auch hier zeigte sich nie ein Strom. Durch die Vers
von Magnus sind die gegen dieses Resultat erhobenen Einwände[2]) v
ständig beseitigt worden. — Aehnliche Resultate hat E. Becquere
auch bei anderen Flüssigkeiten erhalten.

Von allerwesentlichstem Einfluss auf die bei der Berührung war
und kalter Drähte entstehenden Ströme sind die Oberflächenschichten,
denen die Metalle stets überzogen sind, und die sich beim Erhitzen d
selben ändern. So bemerkte schon Becquerel[4]), dass beim Aufl
eines heissen Kupferdrahtes auf einen kalten nur dann ein Strom v
ersterem zu letzterem geht, wenn die Oberfläche des heissen Drahtes o
dirt ist. Aehnlich verhalten sich Gold- und Silberdrähte. — Legt m
einen kalten Metalldraht K, der mit einer leitenden Oberflächenschich
bedeckt ist, auf einen heissen Draht H, der eine Oberflächenschicht h
halten hat, so fällt die Temperatur durch die Oberflächenschichten v
H zu K ab und man hat eine Summe von elektromotorischen Erregun
zwischen dem kalten Metall K und der kalten Schicht k, zwischen d
wärmeren Theilen der Schicht k und der Schicht h, und zwischen d
heissen Theilen der Schicht h und dem heissen Metall H, wozu da
noch die thermoelektrischen Erregungen in den Schichten selbst komm
Diese Summe der elektromotorischen Kräfte kann eine ganz andere se
als die elektromotorische Kraft zwischen H und K bei directem An
anderlöthen und Erhitzen ihrer Löthstellen. Sind also z. B. beide M
talle Eisendrähte und ist der eine durch das Erhitzen oxydirt, so ka
auf diese Weise wohl ein Strom entstehen, während beim Erhitzen d
Löthstelle beider Drähte sich ein solcher nicht zeigen kann.

Von diesem Verhalten geben die Versuche von Franz und Gaugai
deutliche Beispiele.

Bringt man einen kalten, angelaufenen, d. h. oxydirten Eisendra
an einen erwärmten Draht von Kupfer oder auch von Messing, Go
Silber, Blei, Zinn, Zink, Platin, Neusilber[5]), so geht der positive Str
vom oxydirten Eisen durch die Berührungsstelle zu den anderen Met
len, während er bei Anwendung eines blanken Eisendrahtes umgeke
fliesst. — Ist aber der oxydirte Eisendraht warm, der andere Draht ka
so fliesst der Strom wie beim blanken Eisendraht zum Eisendraht hin.

[1]) Matteucci, Bibl. univ. Nouv. Sér. [3] 13, p. 199; 15, p. 187, 18
Pogg. Ann. 44, p. 629; 47, p. 600*. Auch Henrici, l. c. — [2]) Peltier, Com
rend. 6, p. 393, 1838*; Pogg. Ann. 44, p. 631*; Vorsselmann, l. c. — [3]) E. Be
querel, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 8, p. 392, 1866*. — [4]) Becquer
Traité d'Elec. 2, p. 39, 1834*. — [5]) Franz, Pogg. Ann. 85, p. 388, 1852*.



Dagegen bleibt Wismuth gegen blankes und oxydirtes Eisen stets negativ, Antimon stets positiv, welches der beiden Metalle auch vor dem Contact erwärmt werden mag. — Franz erklärt die obigen Erscheinungen also: Wird ein angelaufener Eisendraht erwärmt, so entsteht eine thermoelektrische Erregung zwischen dem Eisen und seiner Hülle von Eisenoxydoxydul, welche eine Strömung der positiven Elektricität vom Eisenoxyduloxyd zum Eisen bewirkt. Legt man einen kalten Kupferdraht an die Oxydhülle, so ist die thermoelektrische Erregung desselben mit dem Eisenoxyduloxyd zwar entgegengesetzt, aber viel schwächer. Es bleibt also die Richtung des ersten Stromes vom Eisenoxydoxydul zum Eisen, d. i. vom Kupfer zum Eisen bestehen. Wird dagegen ein warmer Kupferdraht an einen kalten oxydirten Eisendraht gebracht, so erwärmt sich zunächst nur die Berührungsstelle des Kupfers mit dem Eisenoxydoxydul, und es tritt der dem vorigen entgegengesetzte Strom auf.

Legt man entsprechend an einen warmen, angelaufenen Eisendraht einen kalten blanken, so geht der Strom stets zum warmen Draht, indem nun die Oxydhülle eine warme Berührungsstelle mit dem Eisen des angelaufenen, eine kalte mit dem des blanken Drahtes hat.

Auch ein warmer oxydirter Kupferdraht ist positiv gegen einen kalten Draht desselben Metalls, so dass im warmen Draht das Kupfer positiv gegen das Kupferoxyd ist. Zwischen beiden Körpern steht das Zinn, so dass sich zwischen Zinndrähten und reinen oder oxydirten Kupferdrähten Umkehrungen des Stromesrichtung ergeben.

Cadmium verhält sich wie Kupfer. Erwärmt man daher die Berührungsstelle zweier aneinander gelegter Cadmiumdrähte, und entsteht in Folge des verschiedenen krystallinischen Gefüges derselben ein Strom, so kann seine Richtung wechseln, wenn sich der negativ erscheinende Draht stärker erwärmt und dadurch mit einer Oxydschicht bedeckt[1]).

Aehnliche Versuche hat Gaugain[2]) mit Metalldrähten angestellt, 371
deren Oberfläche entweder rein metallisch oder sonst irgendwie verändert, z. B. oxydirt, oder durch Erhitzen in dem blauen Raum einer Weingeistflamme mit einer condensirten Gashülle überzogen, „carburirt" war.

Legt man zwei Silberdrähte über Kreuz, und erwärmt den einen nahe der Berührungsstelle, so geht der Strom durch letztere:

wenn die Silberdrähte blank gekratzt sind,	vom	warmen zum kalten Draht,
wenn sie carburirt sind	„	kalten zum warmen Draht,
bei zwei blanken Kupferdrähten	„	warmen zum kalten Draht,
„ „ oxydirten „	„	kalten zum warmen Draht,
„ „ blanken Eisendrähten	„	kalten zum warmen Draht,
„ „ oxydirten „	„	kalten zum warmen Draht,

1) Franz, l. c.; vergl. auch Henrici, Pogg. Ann. 80. p. 178, 1850*. — 2) Gaugain, Compt. rend. 36, p. 612 u. 645, 1853*; Anr[illegible] Phys. [3] p. 91, 1862*.

ei zwei carburirten Eisendrähten . . . vom warmen zum kalten Drah
" " blanken Zinkdrähten (bei niederer Temperatur) . . . . . . " warmen zum kalten Drah
" " blanken Zinkdrähten (bei höherer Temperatur) . . . . . . " kalten zum warmen Drah
" " oxydirten Zinkdrähten stets . . " kalten zum warmen Drah

Wie zwischen homogenen Metallen, findet eine ähnliche Erregun att, wenn man zwei Metalldrähte, welche unter sich direct keine stark iermoelektrische Thätigkeit ausüben, unter schwachem Druck über Kreu gt, und nun den einen oder anderen erwärmt. So kehrt sich bei lo ber einander gelegten Drähten von Gold-Zink, Silber-Zink, Kupfer-Zink ie Stromesrichtung mit der Erwärmung des Zinkdrahtes oder des m im verbundenen Metalles *M* um, wie folgt:

Wird das Zink erwärmt, so geht der Strom durch die Contactstell vom Zink zum berührenden Metell *M*.
Wird das letztere schwach erwärmt, so geht er in umgekehrter Richtung
Wird *M* stark erwärmt, so geht er vom Zink zu dem Metall *M*.

Lässt man nach dem starken Erwärmen im letzten Fall die Drähte rkalten und erwärmt von Neuem das Metall *M*, so geht sogleich der trom vom Zink zu *M*. Erwärmt man das Zink, so geht der Strom vo *I* zum Zink, also stets vom kalten zum warmen Metall.

Hierbei ändern sich durch die stärkere Erwärmung die Oberflächen hichten, welche die Anomalieen ebenso, wie bei den Drähten aus glei iem Metall, bedingen. Sind beide Drähte stark an einander gepresst, nehmen sie an ihrer Contactstelle zu beiden Seiten der Oberflächen hicht sofort die gleiche Temperatur an, und es zeigt sich dann, wel her der Drähte auch erwärmt werden mag, ein Strom, der nur durch ie relative Stellung ihrer Metalle in der thermoelektrischen Reihe be ingt ist.

Indem Gaugain verschiedene Drähte mit carburirten und oxydirten rähten zusammenlegte und den einen oder anderen erwärmte, konnte r die thermoelektrische Reihe folgendermaassen ergänzen: Eisen(oxyd) latin, carb. Silber, Kupfer, Silber, Gold, Zink, Kupfer(oxyd), Eisen, arb. Eisen.

Ebenso fand Fleeming Jenkin[1]), als er eine Platinspirale mit upferoxyd bekleidete, zum Glühen brachte und mit einem kalten Pla indraht berührte, dass ein Strom vom kalten zum heissen Platin floss

Durch die Bildung solcher Oberflächenschichten könnte es sich auch enigstens zum Theil erklären, weshalb nach Adie[2]) durch Ablöschen ehärteter Stahl im Contact mit nicht gehärtetem Stahl einen Strom von

---

[1]) Fleeming Jenkin, Rep. Brit. Assoc. 1862 [2], p. 173*. — [2]) Adie hil. Mag. [4] 3, p. 185, 1852*.



harten zum weichen Stahl giebt, während die Stromesrichtung umgekehrt ist, wenn der Stahl durch Hämmern gehärtet worden ist.

Die Ströme, welche entstehen, wenn ein kalter Draht auf einen 372
warmen Draht gelegt wird, werden wahrscheinlich ebenfalls durch Einfluss der Oberflächenschichten, mit welchen auch völlig blanke Drähte überzogen sein können, und event. durch Spannungen in den Metallen (§. 346) bedingt. — Die Umkehrungen, welche hierbei die Stromesrichtung zuweilen erleidet, wenn die Temperatur des heissen Drahtes bedeutend erhöht wird, könnten zum Theil durch eine Bildung einer veränderten Oberflächenschicht, z. B. von Oxydhüllen, hervorgerufen sein.

Die Ströme, welche zwischen zwei gleichen, an einem Ende in einander gehakten Drähten beim Erwärmen des einen in der Nähe der Contactstelle auftreten und bei oxydirtem Kupfer vom heissen zum kalten Draht durch die Contactstelle fliessen [1]), entsprechen denselben Ursachen.

An die bei der Berührung ungleich heisser Drähte erzeugten Ther- 373
moströme schliesst sich unmittelbar die Betrachtung der Ströme, welche zuerst Becquerel [2]) im Jahre 1829 beobachtete, als er einen an beiden Enden mit einem Galvanometer verbundenen Platindraht an einer Stelle zu einem Knoten schürzte oder zu einer kleinen Spirale wand und ihn neben dieser Stelle erhitzte. Er erhielt einen Thermostrom. Nur in sehr geringem Grade kann hier die Aenderung der Härte bei der Gestaltsänderung von Einfluss sein, denn, selbst wenn man die zum Knoten oder zur Spirale gewundene Stelle ausglüht und so die etwaige Härteänderung beseitigt, zeigt sich immer noch dasselbe Verhalten. Löst man dagegen den Knoten oder windet die Spirale auf, so erhält man beim Erwärmen der benachbarten Stelle meist nur noch einen sehr schwachen Strom [3]).

Wesentlich dürfte dieser Strom also durch den oberflächlichen Contact heisserer und kälterer Stücke des Drahtes an den Berührungspunkten der Windungen des Knotens und der Spirale bedingt sein, wodurch die verschiedenen Oberflächenschichten hindurch ein sehr schneller Wärmeabfall eintritt. Berühren sich daher die Windungen der in dem Platindraht gewundenen Spirale einander nicht, so ist der erhaltene Thermostrom kaum merkbar.

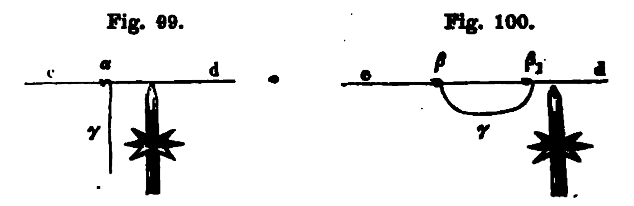
Umwindet man analog den Platindraht an einer Stelle von einigen Millimetern Länge mit einem ganz dünnen Platindraht oder mit einem kleinen Platinblech, so erhält man wiederum bei einseitiger Erhitzung dieser Stelle einen Thermostrom, indem nun die zwischen dem ersten

---

[1]) Becquerel, Traité d'Electr. **2**, p. 39, 1834*. — [2]) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [2] **31**, p. 357, 1829*; Traité d'Electr. **2**, p. 38, 1834*. — [3]) Le Roux, Ann. de Chim. et de Phys. [4] **10**, p. 201 u. flgde. 1867*.

und zweiten Draht entstehenden Ströme sich zum Theil durch da vanometer verzweigen. Dieser Erklärung entsprechend erhält m Galvanometer keine Ablenkung, wenn der um den Platindral Fig. 99, herumgelegte Draht γ denselben nur an einem Punkte rührt, wohl aber, wenn er ihn an zwei Punkten β und β_1, Fig

Fig. 99. Fig. 100.



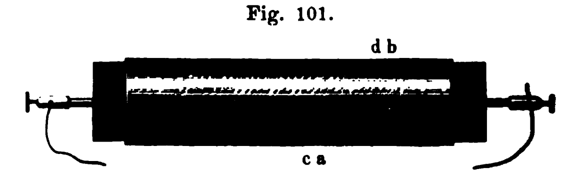
berührt, da nur in letzterem Falle der in β_1 zwischen beiden Dr entstandene Strom sich durch $\beta\gamma\beta_1$ zwischen dem Theil $\beta\beta_1$ des P drahtes und dem Galvanometer verzweigen kann. Wird Draht γ durchschnitten, so hört die Wirkung auf[1]).

Bei Drähten von Gold, Silber, Kupfer erhält man nach Becque keinen Strom, wenn man sie zu einem Knoten schürzt und neben selben erhitzt, wohl aber nach Le Roux (l. c.), wenn man eine we Biegung in ihnen herstellt, deren Enden sich berühren, offenbar wei der besseren Leitungsfähigkeit in dem Knoten die Temperaturdiff der einzelnen Windungen zu klein und der Temperaturabfall an der tactstelle zu gering, in der weiteren Windung aber genügend gros um einen Thermostrom daselbst zu veranlassen.

374 Die Erzeugung der Thermoströme bei Berührung ungleich war Metalle giebt auch wohl eine Erklärung der folgenden, von Fra beobachteten Erscheinung.

Man schichtet in einer Glasröhre vermittelst zweier schräg al schnittener Korke in schräger Lage eine Reihe kreisförmiger Scheib von Metall über einander, Fig. 110, und verbindet die erste und le

Fig. 101.



derselben mit den Enden des Galvanometerdrahtes. Erwärmt man solche Säule von unten durch eine Löthrohrflamme, so entsteht ein St welcher bei Platten von 12löthigem Silber, Zink, Messing in der Richt

[1]) Le Roux, l. c. — [2]) Becquerel, l. c. — [3]) Franz, Pogg. Ann p. 34, 1856*.

ihres Abfalls, bei Platten von feinem Silber, Neusilber, Kupfer in entgegengesetzter Richtung durch die Säule fliesst. — Die Erklärung hierfür scheint folgende zu sein. Erhitzt man die Säule z. B. bei a, so pflanzt sich die Wärme durch die unmittelbar von der Flamme getroffene Platte ab schnell nach oben fort, während sie in der Richtung von der Platte ab zur daneben liegenden Platte cd viel schwerer fortschreitet. Die letztere Platte bleibt daher kälter, während die erste ab schon bis oben hin erwärmt ist. Es entsteht so ein Strom durch die Berührung der heissen und kalten Platten, welcher, ganz entsprechend den Angaben von Magnus, in den Säulen von verschiedenem Metall verschiedene Richtung hat.

Ganz analog kann ein Thermostrom entstehen, wenn man zwei 375
Würfel, Fig. 102, von Wismuth mit schräg abfallenden Blätterdurchgängen in gleichen Lagen zwischen zwei mit dem Galvanometer verbundene

Fig. 102.



Kupferwürfel presst und ihre Contactstelle erwärmt. Der Strom der positiven Elektricität fliesst in der Richtung der Neigung der Spaltungsebenen gegen den Horizont. Der Strom ist viel stärker, wenn letztere Neigung 30°, als wenn sie 60° beträgt.

Sind die Spaltungsrichtungen der Würfel nicht gleich gerichtet, sind sie z. B. in dem einen vertical, im anderen horizontal (§. 345), so kann beim Erwärmen der Contactstelle von unten zu der thermoelektrischen Erregung in Folge der ungleichen Structur auch noch die schnellere Fortpflanzung der Wärme in dem Würfel mit den verticalen Schichten und die somit schneller erfolgende Erwärmung derselben einen wesentlichen Einfluss ausüben.

II. Elektricitätserregung in Krystallen durch Temperaturänderungen und Druck.

. Thermoelektrische Ladung schlecht leitender Krystalle.

Ist ein Krystall an allen Stellen auf gleiche Temperatur gebracht, 376
ist kein Grund vorhanden, weshalb elektrische Vertheilungen in ihm ftreten sollten. Schlecht leitende Krystalle, welche etwa beim Errmen oder Abkühlen elektrisch geworden sind, zeigen daher nach

längerem Verweilen in dem erwärmten oder abgekühlten Raume, wenn die auf ihrer Oberfläche angehäufte Elektricität durch Bespülen mit einer Gasflamme fortgenommen ist resp. sich die Elektricitäten in ihnen durch langsame Leitung ausgeglichen haben, keine neue Ladung.

Wohl aber können in den Krystallen thermoelektromotorische Kräfte auftreten, **während** sie einer Temperaturänderung ausgesetzt werden, ihre Theile also an verschiedenen Stellen noch ungleich erwärmt sind[1]).

Man pflegt das Gebiet der hierher gehörigen Erscheinungen, welche sowohl an nichtleitenden wie an leitenden Krystallen auftreten, mit dem wenig geeigneten Namen der „Pyroelektricität" zu bezeichnen[2]).

377 Die Veranlassung zur Entdeckung der Thermoelektricität der Krystalle bot der Turmalin. Die erste Nachricht über die Anziehungen und Abstossungen, welche ein erhitzter Turmalin auf Aschentheilchen ausübt, gab ein sächsischer Stabsmedicus Daumius[3]), nach dessen Bericht die Holländer diesen Edelstein 1703 aus Ceylon mitgebracht hatten. Die Beobachtung jener Wirkungen des erhitzten Turmalins scheint durch Juweliere gemacht zu sein, welche den Stein, um seine Härte zu prüfen, auf glühende Kohlen legten. Auch Léméry erwähnt die Eigenschaften des Turmalins, nach der Erwärmung leichte Körper anzuziehen und abzustossen. Als elektrisch wurden jene Anziehungen und Abstossungen zuerst von Aepinus[4]) 1756 erkannt. Auch bemerkte derselbe, dass die beiden Enden seiner Turmaline entgegengesetzte Pole zeigten, und dass die Lage des positiven und negativen Poles nicht von der zufällig dem Steine durch Schleifen ertheilten Form, sondern von der inneren Structur desselben abhängig sei. Er beobachtete ferner beim Erhitzen entgegengesetzte Polaritäten als beim Erkalten, glaubte diese Erscheinung aber als durch die ungleiche Erhitzung der beiden Enden des Krystalles verursacht betrachten zu müssen.

---

[1]) Die nachfolgende Bearbeitung der Thermoelektricität der Krystalle von §. 377 bis 387 verdanke ich der Güte des Herrn Hankel. G. W. — [2]) Manche künstlich dargestellte Krystalle, welche durch Temperaturänderungen elektrisch werden, vertragen ohne zerstört zu werden, nur eine geringe Temperaturerhöhung, z. B. der unterschwefelsaure Baryt nur bis 40°; aber auch die natürlichen Krystalle, selbst wenn sie höhere Temperaturen aushalten, zeigen fast sämmtlich bei 200° keine elektrischen Spannungen mehr. Es erscheint daher für einen in so niedriger Temperatur erfolgenden Vorgang die von Brewster eingeführte Bezeichnung „Pyroelektricität" durchaus ungeeignet, und es ist dieselbe durch den allgemeineren Namen „Thermoelektricität" zu ersetzen, da eine Verwechselung mit der durch ungleiche Temperaturen der Verbindungsstellen zweier Metalle entstehenden elektrischen Erregung nicht zu befürchten steht (H). — [3]) Mitgetheilt in dem 1707 erschienenen Buche: Curiose Speculationen bei schlaflosen Nächten. Ausführlicheres siehe Hankel, Uebersicht über die Entwickelung der Lehre von der Thermoelektricität der Krystalle. Abh. der Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 15, p. 345 ff.* — [4]) Aepinus, Mém. de l'acad. de Berlin 1756*.



Erst Canton[1]) erkannte 1759, dass der Turmalin nicht im erwärm-
ı Zustande überhaupt, sondern nur bei Aenderung der Temperatur sich
ktrisch zeigt, und dass seine Enden bei steigender Temperatur gerade
entgegengesetzte Polarität besitzen, als bei sinkender. Als er
ıen Turmalin zerschnitt, zeigte jedes Stück, analog den Stücken eines
rbrochenen Stahlmagnets, wieder zwei Pole, wie der ganze Krystall.
im Einwerfen eines Turmalins in ein Gefäss mit heissem Wasser fand
ınton das Gefäss nicht elektrisch, weder während der Erwärmung
s Krystalles, noch später beim Erkalten; woraus er schloss, dass beim
wärmen sowohl als auch beim Erkalten die beiden Elektricitäten stets
gleichen Mengen erzeugt werden. 1760 entdeckte Canton die Eigen-
ıaft, durch Temperaturänderungen elektrisch zu werden, auch am bra-
ianischen Topase.

Zur Untersuchung dieser Erscheinungen bediente sich Hauy[2]) ent-
der isolirter auf einer Spitze leicht beweglicher Metallnadeln, die er
sitiv oder negativ lud, oder er benutzte ein an dem einen Ende einer
lchen Nadel angebrachtes Stückchen Kalkspath, welches durch Drücken
rischen den Fingern positiv gemacht worden, oder er legte eine er-
tzte Turmalinnadel auf ein kleines horizontales auf einer Spitze leicht
ehbares Gestell und näherte die zu prüfenden Krystalle den elektrisch
wordenen Enden der Turmalinnadel. Er wies so als thermoelektrisch
ıch die Krystalle des Boracits, des Skolezits, des Kieselzinkerzes und
s Titanits; Dré ebenso den Prehnit, und Brard den Axinit. Während
auy bei den meisten dieser Krystalle nur eine an ihren Enden mit ent-
gengesetzten Polaritäten versehene Axe fand, beobachtete er bei den
ürfeln des Boracits vier solche polare Axen, welche je zwei diametral
genüberliegende Ecken des Würfels verbanden. Hauy entdeckte fer-
r, dass die beiden Enden der Hauptaxe der Turmalinkrystalle in un-
eicher Weise ausgebildet waren, und betrachtete diesen Mangel an
ymmetrie als absolut nothwendige Bedingung für das Auftreten thermo-
ektrischer Spannungen.

Brewster[3]) benutzte kleine Stückchen der inneren Haut von *Arundo iragmites*, um durch ihre Anziehung die Elektricität der Krystalle zu
kennen und veröffentlichte 1824 ein weiteres Verzeichniss von thermo-
ektrischen Krystallen; er wies eben diese Eigenschaft auch an künst-
ch dargestellten Krystallen nach. Jedoch macht er für keine der als
ektrisch hingestellten Substanzen irgend eine nähere Angabe über
age und Beschaffenheit der elektrischen Pole.

Später wurde von Köhler, Riess und G. Rose das Bohnen-
erger'sche Elektrometer in Anwendung gebracht.

---

[1]) Caton, Gentleman's Magazine 1759*. — [2]) Hauy, Mém. de l'Institut
ı IV T. 1, p. 49*. — [3]) Brewster, The Edinb. Journ. of Science, Heft 2;
ɔhweigg. Jahrb. d. Ch. u. Phys. 43, p. 94, 1825*.

G. Rose[1]) wies 1843 dieselben Erscheinungen wie beim Bora uch bei dem ihm gleichgestalteten Rhodicit nach. Hausmann fa 846 den hemimorph gebildeten Struvit, ähnlich wie den Turmali lektrisch.

Die ausgedehntesten Untersuchungen über die thermoelektrisch 'orgänge auf den Krystallen sind seit 1839 von Hankel ausgefüh rorden. Er hat an einer grossen Anzahl von Krystallen, bei welch iese Eigenschaft bis dahin unbekannt war, dieselbe nachgewiesen, d 'erbreitung der beiden Elektricitäten auf den Oberflächen der Krysta enauer bestimmt, und hieraus neue Gesetze für das Auftreten derselbe ufgestellt[2]).

Die Beobachtungen wurden gewöhnlich in der Weise ausgeführ ass die Krystalle bis auf die zu prüfende Stelle in Kupferfeilicht einge üllt, in einem kleinen Ofen bis zu der gewünschten Temperatur erhitzt ach dem Herausnehmen mittelst einer Alkoholflamme von der vorhan enen Elektricität befreit, und darauf der Abkühlung überlassen wurden)er zu prüfenden freien Stelle des Krystalls wurde dann mittelst eine lebelvorrichtung die Spitze eines 1 mm dicken Platindrahtes genähert essen anderes Ende durch einen dünnen Platindraht mit dem Goldblätt hen des von Hankel construirten Elektrometers verbunden war. Jede erührung des Krystalles durch den Platindraht muss vermieden wer en. Sollte die Elektricitätserregung bei steigender Temperatur gemes en werden, so geschah die Erhitzung auf einem neben dem Elektro neter befindlichen Ofen.

Während, wie oben erwähnt, von Hauy und den späteren Physikern ie Unsymmetrie in der Ausbildung der beiden Enden einer krystallogra hischen Axe (Hemimorphismus) als unerlässliche Bedingung für die Entstehung der Thermoelektricität überhaupt angesehen wurde, hat Han el nachgewiesen, dass die Eigenschaft, durch Temperaturänderungen lektrisch zu werden, **allen Krystallen** zukommt, soweit ihre übrigen hysikalischen Verhältnisse ein Auftreten und eine Anhäufung der Elek ricität bis zu messbarer Stärke gestatten. Als Bedingung für die Ent tehung der Thermoelektricität wird, so weit bis jetzt die Beobachtungen eichen, eine Verschiedenheit zwischen den krystallographischen Axen rfordert, wobei die Fähigkeit zu isoliren ihre Ansammlung bis zu mess aren Wirkungen ermöglichen muss. Die Thermoelektricität kann daher ei Kystallen aller Systeme mit ungleichwerthigen Axen, ja selbst un er besonders geeigneten Umständen auch bei Krystallen des Würfel-

---

[1]) G. Rose, Reise nach dem Ural u. Altai 1, p. 469*. — [2]) Diese Unter uchungen sind veröffentlicht in der Inauguraldissertation de thermoelectricitate rystallorum 1839, in der Habilitationsschrift Questionis de thermoelectricitate rystallorum pars altera 1840; in Pogg. Ann. und in den Abhandlungen und erichten der Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss.



systems durch den hier vorhandenen Unterschied zwischen den Flächen- und Eckenaxen des Würfels auftreten.

Bei hemimorph gebildeten Krystallen vertheilen sich die beiden entgegengesetzten Elektricitäten auf die beiden verschieden gebildeten Enden der hemimorphen Axe; bei den nicht hemimorphen Krystallen, wo die Enden einer jeden Axe gleiche Bildungen zeigen, müssen beide Enden einer Axe dieselbe Polarität annehmen und folglich die beiden Elektricitäten sich auf die verschiedenen Axen vertheilen, wobei es selbstverständlich ist, dass in dem hexaedrischen, hexagonalen und tetragonalen Systeme gleichwerthige Axen auch gleiche Polarität erhalten. Ebenso wie bei den hemimorphen Krystallen sind auch bei den symmetrisch gebildeten Krystallen die Polaritäten an den einzelnen Stellen der Oberfläche bei steigender Temperatur gerade die entgegengesetzten, als bei sinkender.

In der Krystallwelt gilt als allgemeine Regel die gleichwerthige Ausbildung beider Enden einer jeden Krystallaxe; eine unsymmetrische Gestaltung (Hemimorphismus) erscheint nur als Ausnahme. Ebenso bilden in den thermoelektrischen Erscheinungen die an beiden Enden mit gleichen Polaritäten versehenen Axen die Regel, und die an beiden Enden entgegengesetzte Elektricitäten tragenden, sogenannten polaren Axen die Ausnahme.

Bei den hemimorphen Krystallen ist die Vertheilung der beiden Elektricitäten allein von der unsymmetrischen Ausbildung ihrer Molecüle abhängig; bei den symmetrisch gebildeten Krystallen hängt sie nicht bloss von der Gestaltung der Molecüle, sondern in gewissem Grade auch von der äusseren Form und der Art des Wachsthums der Krystalle ab. Während bei den hemimorphen Krystallen jedes Bruchstück in Bezug auf die Lage seiner elektrischen Pole dem ganzen Krystalle gleicht, lässt sich die Vertheilung auf symmetrischen Krystallen durch Abänderung der Form mittelst Schleifen und Spalten verändern.

Die Bildung eines Zwillings-, Drillingskrystalles u. s. w. veranlasst in dem elektrischen Verhalten der Flächen im Allgemeinen keine wesentlichen Aenderungen.

Eine besondere Eigenthümlichkeit hat Hankel an den Krystallen des Boracits und Titanits beobachtet. Sowohl bei steigender, als auch dann wieder bei sinkender Temperatur tritt in gewissen Polen des Titanits eine einmalige Umkehrung, auf den Ecken des Boracits aber eine zweimalige Umkehrung in ihrer elektrischen Polarität ein.

Da bei sämmtlichen Krystallen alle Punkte ihrer Oberfläche beim Erwärmen gerade die entgegengesetzten Elektricitäten zeigen, als beim Erkalten, so soll im Folgenden der Kürze wegen nur die elektrische Vertheilung beim Erkalten angegeben werden. Um die Erscheinungen bei steigender Temperatur zu haben, sind also nur die Benennungen positiv und negativ zu vertauschen.

a. Hemimorph gebildete Krystalle.

9 **Boracit.** Hauy fand in den acht Würfelecken acht elektrische Pole, die abwechselnd positiv und negativ waren. Nach Köhler zeigen beim Erkalten die durch glatte Tetraëderflächen abgestumpften Ecken positive, die gar nicht oder durch matte Tetraëderflächen abgestumpften Ecken negative Spannungen. Hankel[1]) entdeckte in diesen Polen sowohl bei steigender als auch bei sinkender Temperatur eine zweifache Umkehrung der elektrischen Polarität. Die durch glatte Tetraëderflächen abgestumpften Ecken erscheinen bei steigender Temperatur zuerst —, dann +, zuletzt wieder —, und bei dem darauf folgenden Sinken der Temperatur zuerst +, dann —, und zuletzt wieder +. Gerade entgegengesetzt verhalten sich die anderen vier Ecken. — Während bei den würfelförmigen Boracitkrystallen die glatten Tetraëderflächen die grösseren sind, die matten sogar oft fehlen, sind umgekehrt bei den tetraëdrischen Krystallen die matten Flächen die grösseren; die glänzenden sind viel kleiner und fehlen oft ganz. Zu Ende des Erkaltens sind bei den tetraëdrischen Krystallen die grossen (matten) Tetraëderflächen negativ, die Ecken des Tetraëders (oder die daselbst befindlichen kleinen glänzenden Flächen) und die Kanten positiv.

Rhodicit. Er zeigt nach G. Rose dieselben Pole wie der Boracit, mit welchem er auch in seiner Gestalt übereinstimmt.

Helvin[2]). Die Krystalle des Helvins sind Tetraëder, deren Ecken gewöhnlich durch kleine Flächen des Gegentetraëders abgestumpft werden. Die grossen Tetraëderflächen sind glänzender als die kleinen. Die ersteren zeigen beim Erkalten positive, die letzteren negative Polarität.

Turmalin. Nach G. Rose[3]) erscheint in den meisten Fällen dasjenige Ende der Hauptaxe, an welchem die Flächen des Hauptrhomboëders auf den Kanten des dreiseitigen Prismas aufgesetzt sind, positiv, das andere, an welchem sie auf den Flächen jenes Prismas aufgesetzt sind, negativ. Das erste Ende nannten Riess und G. Rose den analogen, das zweite den antilogen Pol. Doch finden sich auch Krystalle, bei welchen die Lage der Pole gerade die umgekehrte ist.

Bergkrystall. Nach Hankel[4]) besitzt der Bergkrystall drei polare elektrische Axen, welche mit den sogenannten Nebenaxen zusammenfallen, also sechs Pole, welche auf den Seitenkanten des sechsseitigen Prismas liegen und abwechselnd positiv und negativ sind. Hieraus hat Hankel auf eine hemimorphe Bildung nach den Nebenaxen ge-

---

[1]) Hankel, Questionis de thermoel. cryst. pars altera. 1840. Abh. der K. Sächs. Ges. d. Wiss. 6*; siehe auch Karsten, Pogg. Ann. 71, p. 243, 1847*. — [2]) Hankel, Abh. der K. Sächs. Ges. der Wiss. 20, p. 551*. — [3]) G. Rose, Abh. d. Berl. Akad. 1836*. — [4]) Hankel, Abh. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 8 und 20*.



ılossen, die sich auch in dem Auftreten der Flächen des trigonalen apezoeders und der trigonalen Pyramide, sowie in den abwechselnd ›ssen und kleinen Flächen der sechsseitigen Pyramide ausspricht. Auf ıjenigen Seitenkanten, an welchen oben und unten die Flächen der vor genannten trigonalen Gestalten liegen, tritt die positive, an den zwischen liegenden die negative Elektricität auf. Die beiden Classen r rechts- und linksdrehenden Krystalle unterscheiden sich dadurch, ss bei den ersten die negativen Zonen sich von einer grossen Pyradenfläche am oberen Ende zu einer am unteren Ende im anliegenden ctanten auftretenden grossen Pyramidenfläche über die nicht mit Trazoederflächen versehene Kante in der Richtung von rechts oben (von ssen gesehen) nach links unten, bei den zweiten aber von links oben ch rechts unten herabziehen, während die positiven Zonen in entspre-ender Richtung sich von einer oberen kleinen Pyramidenfläche zu der nächsten Sextanten liegenden unteren erstrecken. — Ausser den drei laren Axen besitzt der Bergkrystall bei normaler Bildung noch eine t der Hauptaxe parallele an beiden Enden positive Axe.

Struvit hat nach Hausmann [1]) eine polare Axe, deren negativer l an demjenigen Ende liegt, an welchem die gerade Endfläche in be-ichtlicher Ausdehnung auftritt.

Kieselzinkerz. An den zuerst von Mohs als hemimorph er-nnten Krystallen dieses Minerales zeigt nach Köhler [2]) das nur von n Flächen der Grundpyramide gebildete Ende positive Elektricität, ihrend das entgegengesetzte mit zahlreicheren Flächen versehene den gativen Pol trägt.

Zucker und Weinsäure. Die hemimorphe Bildung der Zucker-d Weinsäurekrystalle und die Lage ihrer polaren Axe ist von Hankel [3]) chgewiesen worden. Dasjenige Ende der Orthodiagonale, welches bei sen Krystallen die Flächen des Klinoprismas trägt, ist bei beiden Kry-llen positiv, das entgegengesetzte, wo sie fehlen, negativ. An der ksweinsäure liegen nach Pasteur die Flächen des Klinoprismas an n anderen Ende der Orthodiagonale; auch bei ihr ist das Ende, wel-s diese Flächen trägt, das positive, so dass also mit dem Wechsel in Lage der hemimorph erscheinenden Flächen auch ein Wechsel in den aritäten eingetreten ist.

Neutrales weinsaures Kali. Die Krystalle dieses Salzes sind h Hankel [4]) hemimorph und zeigen an dem Ende, welches die ge-le Endfläche trägt, negative Spannung. Das weinsaure Kali-Natron ignettesalz) scheint sich in Bezug auf das thermoelektrische Verhalten hr den symmetrisch gebildeten Krystallen anzuschliessen.

---

1) Hausmann, Göttinger Nachrichten 1846*; auch Riess, Fortschritte Phys. 1846, p. 363*. — 2) Köhler, Pogg. Ann. 17, p. 146, 1829*. — 3) Han-el, De thermoel. cryst. 1839*. — 4) Hankel, Pogg. Ann. 53, p. 620, 1841*.

b. Symmetrisch gebildete Krystalle.

Tesserales System.

380 Die im Nachstehenden über die Vertheilung der Elektricität symmetrischen Krystallen angeführten Beobachtungen sind de suchungen Hankel's entnommen.

Flussspath[1]). Die Mitten der Würfelflächen zeigen bei ten positive Elektricität, die nach den Rändern und Ecken hin a Auf manchen Flächen erstreckt sich die positive Spannung ganze Fläche, während auf anderen, namentlich grösseren Kryst Ecken und auch die Ränder negative Polarität zeigen. Auf Bruc welche durch Absprengen der Krystalle von ihrer Unterlage ent sind, erscheint stets negative Elektricität. Beim Erhitzen trete verständlich die entgegengesetzten Elektricitäten auf. Diese elek Spannungen sind am stärksten auf den gefärbten Krystallen vo dale und Alston-Moor, besonders auf den dunkelgrün gefärbt ersteren Fundortes. Auf den gelben Krystallen von Annaberg keine Elektricität wahrgenommen werden.

Tetragonales System.

381 Idocras [Vesuvian][2]). Die ringsum ausgebildeten Krystal sogenannten Wiluits zeigen an den beiden Enden der Hauptaxe (a Flächen $0P$ und P) positive, auf den prismatischen Seitenfläche negative Elektricität. Auf den stets mit dem einen Ende der Ha angewachsenen Krystallen von Ala ist gewöhnlich die am ausgeb Ende vorhandene Endfläche nebst den anliegenden Pyramiden negativ, dagegen die Bruchfläche am unteren Ende nebst den an den Theilen der Prismenflächen positiv; doch kommen auch Krystal bei denen das obere ausgebildete Ende der Hauptaxe positiv, u untere Bruchfläche negativ ist.

Apophyllit [Ichthyophthalm, Albin][3]). Die Enden der Ha also die Endfläche $0P$ und die anliegenden Stücke der Pyramiden sind positiv, die Mittelkanten nebst den anliegenden Stücken de midenflächen und den Flächen des zweiten verticalen Prismas n Wird ein Krystall nahe der Mitte zerspalten, so zeigen beide Sp flächen negative Elektricität; wird jedoch nur ein kleines Stüc an dem Ende der Hauptaxe abgespalten, so besitzt die Spaltun am kleinen Stücke negative, am grossen aber noch positive Sp

---

[1]) Hankel, Abh. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 20, 1878*. — [2]) Eb 1874*. — [3]) Ebend. 18*.

Mellit[1]) (Honigstein) zeigt an den Enden der Hauptaxe positive, ən Randkanten negative Spannung.

Hexagonales System.

Kalkspath[2]). Die graulich gefärbten Schneeberger, von — $^1/_2 R$ 382
o R begrenzten Krystalle, und ebenso die von denselben Flächen leten Freiberger Krystalle zeigen auf den Flächen — $^1/_2 R$ am obe- nd unteren Ende der Hauptaxe positive, auf den prismatischen ıflächen ∞R negative Elektricität. Auch wenn das untere Ende auptaxe verbrochen ist, erscheint daselbst noch positive Spannung. so verhalten sich die Schneeberger Krystalle, bei denen am Ende lauptaxe ein so stumpfes Rhomboëder (ebenfalls in der Stellung – $^1/_2 R$) liegt, dass man die gerade Endfläche $0P$ zu sehen glaubt. gen erscheint bei den farblosen Schneeberger Krystallen mit glat- rismenflächen die positive Elektricität nur an dem unteren aufge- senen Ende, während die negative Spannung sich von den Seiten- n auch über die Rhomboëderflächen am oberen ausgebildetem Ende eitet. Diesen letzteren Krystallen gleichen in Bezug auf die elek- e Vertheilung die Kalkspathe von Alston-Moor und von Andreas- Die Derbyshirer Krystalle, welche vorzugsweise von spitzen in tellung des Grundrhomboëders befindlichen Skalenoëdern begrenzt n, zeigen ein den graulich gefärbten Schneeberger Krystallen gerade gengesetztes elektrisches Verhalten: die Enden der Hauptaxe und nliegenden Theile der Skalenoëderflächen sind negativ, die Mittel- n nebst den anliegenden Theilen der Skalenoëderflächen und die ost auftretenden Prismenflächen aber positiv.

Beryll[3]). Bei den Smaragden sind die Endflächen $0P$ positiv, rismatischen Seitenflächen negativ. Ebenso verhalten sich die rus- n Berylle, nur dass bei längeren Krystallen auch auf einer oder Prismenflächen in mehr oder minderer Ausdehnung noch positive ricität erscheint. Ein Theil der Elbaer Krystalle zeigt ebenfalls ndflächen positiv, und die Prismenflächen negativ; andere Krystalle Fundortes besitzen dagegen gerade die entgegengesetzte elektri- Vertheilung. Während die in der elektrischen Beschaffenheit der t- und Nebenaxen gerade entgegengesetzt sich verhaltenden Schnee- r und Derbyshirer Krystalle in ihrer Gestaltung sehr wesentliche schiede zeigen, lässt sich an den beiden entgegengesetzt elektri- Gruppen der Elbaer Krystalle kein Unterschied in Form und Aus- der Flächen nachweisen.

Apatit[4]). Im Allgemeinen sind die Enden der Hauptaxe positiv, rismatischen Seitenflächen negativ; dabei erscheint häufig die nega-

Hankel, Abh. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 20*. — [2]) Ebend. 18*. — [3]) Ebend. – [4]) Ebend. 20*.

tive Elektricität nicht gleichmässig über die Seitenflächen vertheilt, sondern ist am geringsten an demjenigen Rande, wo die Flächen der Pyramiden dritter Art auftreten und wächst nach dem anderen Rande hin. Bei den langen dünnen Krystallen von Sadisdorf verbreitet sich ebenso wie bei den langen Beryllen die positive Elektricität von den Enden auch über einzelne Seitenflächen oder Theile derselben. Aehnlich wie bei den vorhergehenden Mineralien kommen von Apatit auch Krystalle vor, bei denen die elektrische Vertheilung gerade die entgegengesetzte ist, d. h. die Enden der Hauptaxe geben negative, die Seitenflächen positive Spannungen; es sind dies die weisslichen, kaum durchscheinenden Krystalle, welche zahlreiche senkrecht gegen die Axe gerichtete Sprünge zeigen.

Pyromorphit und Mimetesit[1]). Die Krystalle des Pyromorphites und Mimetesites sind mit denen des Apatites isomorph, und man darf bei ihnen daher im Ganzen auch ein gleiches thermoelektrisches Verhalten erwarten. Die Enden der Hauptaxe sind positiv, die prismatischen Seitenflächen negativ. Jedoch nehmen beim Mimetesit eine oder auch zwei Prismenflächen, mit denen der Krystall angewachsen gewesen ist, die positive Spannung an.

Pennin[2]). Während viele Penninkrystalle durch Temperaturänderungen sehr starke elektrische Spannungen erhalten, sind dieselben auf anderen kaum wahrnehmbar. Die Enden der Hauptaxe sind negativ, die rhomboedrischen Seitenflächen positiv; doch zieht sich bisweilen über eine der Seitenflächen die negative Polarität von dem einen Ende hinab. Sind die Krystalle von Durchgängen begrenzt, so werden diese beim Erkalten negativ, wenn sie nahe unter einer natürlichen Endfläche, dagegen positiv, wenn sie im vollständigen Krystall weiter nach der Mitte hin gelegen haben.

Phenakit[3]). Bei den Krystallen von Framont im Elsass sind die Enden der Hauptaxe positiv, die prismatischen Seitenflächen negativ. Während ihre thermoelektrische Erregung nur schwach ist, zeigen die Phenakite aus dem Ilmengebirge viel stärkere elektrische Spannungen.

Dioptas[4]). Die an den Enden der Hauptaxe gelegenen Rhomboederflächen sind theils ganz, theils in der Nähe der Enden jener Axe negativ, die prismatischen Seitenflächen im Allgemeinen positiv; doch breitet sich öfter von den Rhomboederflächen die negative Polarität über einige Prismenflächen in grösserer oder geringerer Ausdehnung aus.

Brucit[5]). An den allein zur Verfügung stehenden Bruchstücken sind die seitlichen Ränder stets positiv. Von den senkrecht gegen die Hauptaxe gerichteten Spaltungsflächen ist die eine stark negativ, während die andere, je nach ihrer Lage in Bezug auf den ganzen Krystall, negativ aber auch positiv sein kann.

---

1) Hankel, Abh. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 20*. — 2) Ebend. 20*. — 3) Ebend. 20*. — 4) Ebend. 20*. — 5) Ebend. 20*.

Rhombisches System.

Topas[1]). Bei vollkommen ausgebildeten Topasen sind die Enden 383
der Hauptaxe und der Brachydiagonale positiv, die Enden der Makrodiagonale negativ. Bei den sächsischen Topasen besitzen also die Endflächen $0P$, bei den sibirischen die Flächen des Brachydomas $2\breve{P}\infty$ und bei den brasilianischen die glatten Pyramidenflächen positive Elektricität, und ebendieselbe findet sich auf den brachydiagonalen Kanten und den ihnen anliegenden Theilen der Prismenflächen, während die makrodiagonalen Kanten und die ihnen benachbarten Theile der Prismenflächen negative Spannungen annehmen. Bei den sächsischen Krystallen zeigt auf den Prismenflächen die negative Elektricität eine grössere Ausdehnung, als die positive; bei den brasilianischen findet das umgekehrte Verhältniss statt. Sind bei den brasilianischen Krystallen die Pyramidenflächen mangelhaft ausgebildet und zeigen mehr oder weniger tiefe Furchen, so tritt auf ihnen negative Elektricität auf, die sich von dort aus öfter auch noch über einen Theil der brachydiagonalen Kanten herabzieht.

Wird ein sächsischer Topas nahe der Mitte nach dem gegen die Hauptaxe senkrechten Durchgang zersprengt, so sind beide Spaltungsflächen negativ; geschieht das Absprengen nahe dem einen Ende der Hauptaxe, so ist die Spaltungsfläche am kleineren Stücke negativ, am grösseren Stücke aber noch positiv, wenn auch schwächer als zuvor die natürliche Endfläche $0P$. Auch auf künstlichen Schnittflächen, welche die brachydiagonalen Kanten hinwegnehmen, tritt negative Elektricität hervor[2]).

Schwerspath[3]). Bei den einfachsten Krystallen von Felsöbanya, welche fast nur von den Flächen $0P$ und ∞P gebildet werden, zeigen die Endflächen $0P$ positive, die Flächen des verticalen Prismas ∞P negative Elektricität, wobei die Intensität der negativen Spannung auf den letzteren Flächen in der Richtung von den Enden der Makrodiagonale nach den Enden der Brachydiagonale hin wächst. Diese elektrische Vertheilung erleidet mit der Aenderung der Gestalt und der Richtung des Wachsthums der Schwerspathkrystalle Modificationen. 1) Sind die Krystalle nach der Richtung der Brachydiagonale gewachsen und bilden verlängerte von den Flächen $0P$ und $\breve{P}\infty$ begrenzte Säulen, welche an den Enden der Brachydiagonale die Flächen $1/_2\bar{P}\infty$ und $\bar{P}\infty$ tragen, so zeigen, wenn wie bei den Krystallen von Dufton die Flächen $0P$ eine

---

[1]) Hankel, Abh. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 14, 1871*. — [2]) Riess u. G. Rose (Abh. d. Berl. Akad. 1834*) glaubten die elektrischen Vorgänge am Topas durch die Annahme einer sogenannten Centralpolarität erklären zu können. Der Topas sollte hiernach zwei in der Richtung der Brachydiagonale der Basis liegende elektrische Axen besitzen, deren positive Pole in den brachydiagonalen Seitenkanten endigten, während die beiden negativen Pole in der Mitte zusammenfielen. — [3]) Hankel, Abh. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 15, 1874*.

rächtliche Ausdehnung haben, diese Flächen $0P$ positive, dagegen Flächen $\breve{P}\infty$ und zum Theil auch $^1/_2\breve{P}\infty$, sowie auch die Flächen) negative Spannungen, die jedoch auf den letzteren Flächen nur gege Intensität besitzen. Wenn dagegen die Flächen $0P$ nur sehr kle treten, wie bei den Auvergner Krystallen, so verbreitet sich die pose Spannung über die Flächen $\breve{P}\infty$. 2) Bilden die Krystalle nach der htung der Makrodiagonale verlängerte Säulen, so sind z. B. bei den ystallen von Przibram, welche vorzugsweise von den Flächen $0P$, ∞P l $^1/_2\breve{P}\infty$ begrenzt werden, die Flächen $^1/_2\breve{P}\infty$ und die von ihnen geleten horizontalen Kanten, und ebenso die von den Flächen ∞P an ı Enden der Makrodiagonale gebildeten verticalen Kanten nebst den malen anliegenden Streifen dieser Flächen ∞P negativ, während der ige Theil der Flächen ∞P nebst der Mitte der Flächen $0P$ positiv cheint. Treten an den Enden der Makrodiagonale die Flächen $\breve{P}\infty$, so wird daselbst die negative Elektricität schwächer, und geht, wenn Flächen $\breve{P}\infty$ sich sehr vergrössern und die Flächen ∞P verkleinn, in die positive über. Dehnen sich andererseits die Flächen ∞P ; ihren positiven Theilen immer mehr nach den Enden der Brachygonale hin aus, so entsteht durch ihren Durchschnitt daselbst eine ticale Kante, welche jetzt positive Spannungen besitzt, während die gative auf den Resten der Flächen $^1/_2\breve{P}\infty$ und auf der Fläche $0P$ cheint.

Cölestin[1]). Die Krystalle des Cölestins gleichen in ihrem elektrien Verhalten den Krystallen des Schwerspaths, mit welchen sie auch der Form übereinstimmen.

Aragonit[2]). Auf den scheinbar einfachen Krystallen sind die brarydiagonalen Seitenkanten und die sie bildenden Flächenstücke von P positiv, dagegen die Flächen $\infty\breve{P}\infty$, welche die makrodiagonalen tenkanten abstumpfen, negativ. Die Enden der verticalen Axe zeigen, mentlich bei den pyramidal gestalteten Krystallen, positive Spannun. Die Zusammensetzung der Krystalle zu Zwillingen, Drillingen u. s. w. dert im Wesentlichen nicht die elektrische Beschaffenheit der einzeln an der Oberfläche erscheinenden Flächenstücke. Die an diesen zummengesetzten Krystallen auftretenden geraden Endflächen sind negativ.

Strontianit[3]). Mit den einfachen Krystallen des Aragonites sind ; einfachen Krystalle des Strontianites, des Witherites und des Cerues isomorph. Am meisten gleichen den Aragonitkrystallen die Strontinite von Drensteinfurt, und zeigen daher auch ein analoges thermoektrisches Verhalten.

Witherit[4]). Die Witherite von Fallowfield bei Hexham in Northmberland bilden scheinbar hexagonale Pyramiden; sie sind Sechslinge

[1]) Hankel, Abh. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 20*. — [2]) Ebend. 15*. — Ebend. 20*. — [4]) Ebend. 20*.



oder Drillinge, bei welchen die Brachydiagonalen der einzelnen Individuen den Mittelkanten (Seiten der Basis) parallel laufen. Damit stimmt auch die elektrische Vertheilung überein. Die Enden der Hauptaxe sind positiv, die Mittelkanten der scheinbar hexagonalen Pyramide und die anliegenden Theile der Pyramidenflächen negativ. Anwachsungs- und Bruchflächen sind je nach ihrer Lage positiv oder negativ.

Cerussit[1]). Die Cerussitkrystalle von Wolfach in Baden haben eine ähnliche Zusammensetzung wie die Witherite von Fallowfield, und stellen auch scheinbar hexagonale Pyramiden dar. Die Brachydiagonalen der einzelnen Individuen liegen ebenfalls den Mittelkanten (Seiten der Basis) parallel. Die Enden der Hauptaxe dieser scheinbaren hexagonalen Pyramide sind positiv, die Mittelkanten und die anliegenden Theile der Pyramidenflächen aber negativ; jedoch tritt an den Eckpunkten der Basis wieder eine kleine positive Zone auf; ebenso zieht sich über manche Polkanten eine schmale positive Zone von den Endpunkten der Hauptaxe nach den seitlichen Eckpunkten herab.

Prehnit[2]). Die beiden Endflächen $0P$ sind negativ, und ebenso auch die beiden makrodiagonalen Seitenkanten, während die brachydiagonalen Seitenkanten positiv sind, und sich diese positive Elektricität weit über die anliegenden Flächenstücke von ∞P ausdehnt.

Natrolith[3]). Die Enden der verticalen Axe der Säule sind positiv, und ebenso die Enden der Makrodiagonale (also die sie abstumpfenden Flächen $\infty \breve{P} \infty$), dagegen die Enden der Brachydiagonale (also die sie abstumpfenden Flächen $\infty \bar{P} \infty$) negativ. Auf den Seitenflächen des Prismas ∞P geht die eine Polarität in die andere über.

Monoklinisches System.

Skolezit[4]). Die Enden der verticalen Axe würden an einem beiderseits ausgebildeten Krystalle positiv sein; ist wie gewöhnlich das eine Ende verbrochen, so erscheint dasselbe negativ. Die Enden der Klinodiagonale (also die daselbst auftretenden Flächen $\infty \mathrm{P} \infty$) nebst den anliegenden Stücken der Flächen ∞P sind ebenfalls positiv, die Enden der Orthodiagonale (also die daselbst auftretenden ziemlich breiten Flächen $\infty \not{P} \infty$) negativ. 384

Datolith[5]). Die Endflächen sammt den klinodiagonalen Seitenkanten und den diesen anliegenden Theilen der Prismenflächen sind negativ, die orthodiagonalen Seitenkanten nebst den ihnen benachbarten Theilen der Prismenflächen positiv. Ein verbrochenes Ende der Hauptaxe kann je nach seiner Lage zum ganzen Krystalle positiv, oder auch negativ sein.

---

1) Hankel, Abh. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 20*. — 2) Ebend. 20*. — 3) Ebend. 20*. — 4) Ebend. 20*. — 5) Ebend. 20*.

Diopsid[1]). Wie bei manchen früheren Mineralien existiren auch
m Diopsid Krystalle mit gerade entgegengesetzter elektrischer Ver-
ilung. Bei den piemontesischen Diopsiden sind die Flächen $\infty P\infty$
itiv, die Flächen $\infty P\infty$ negativ; bei den Krystallen von Schwarzen-
in in Tyrol ist die Polarität gerade die entgegengesetzte. Ueber di
schaffenheit der Enden der verticalen Axe ist bis jetzt keine sichere
stimmung möglich gewesen.

Gyps[2]). Die Flächen der verticalen Prismen ∞P und $\infty P2$ nebst
Flächen der Pyramide P sind positiv, die Flächen $\infty P\infty$ aber nega-
; öfter greift auch die negative Elektricität noch auf die benachbar-
Theile der Flächen ∞P und $\infty P2$ über. Durch die Zwillingsbildung
d die elektrische Vertheilung nicht geändert. Wird an einem Gyps-
stalle z. B. aus der Mariengrotte bei Reinhardtsbrunn eine dünne
tte parallel mit $\infty P\infty$ (also mit dem vollkommensten Durchgange)
gespalten, so ist die Spaltungsfläche an der dünnen Platte positiv, die
ltungsfläche an dem grossen Stücke aber negativ, wenn auch schwächer
die Krystallfläche $\infty P\infty$. Bei tieferem Eindringen der Spaltungs-
che gegen die Mitte des Krystalles nimmt diese negative Spannung auf
Durchgangsfläche am grösseren Stücke ab, bis sie bei einer gewissen
fe in die positive übergeht. Dann zeigen also beide von einander
rennte Durchgangsflächen positive Polarität.

Euklas[3]). Die elektrische Vertheilung auf dem Euklase gleicht
... Krystallen des Gypses beobachteten. An den Enden der ver-
... an den Enden der Klinodiagonale liegen die pos-
... der Orthodiagonale die negativen Pole. Ist d...
... der verticalen Axe verbrochen, so erscheint ...
... Elektricität; wird dieselbe an einem Ende der Ortho-
... mit dem klinodiagonalen Hauptschnitte parallel
... enzt, so zeigt diese Fläche positive Spannung. ...
... entstehende Elektricität erreicht eine ziemlich ...

... Da an den Enden der verticalen Axe liegenden
... sind positiv, ebenso auch die orthodiagonalen Seiten
... die Flächen des verticalen Prismas ∞P negativ
... en die Intensität der negativen Spannungen von
... Seitenkanten nach den orthodiagonalen hin ab ...
... positive aber. Jedoch vermag die positive Ele-
... ren Kanten nicht aufzutreten, wenn die positiv...
... en $0P$ eine sehr grosse Stärke erlangt, oder wenn
... allen, die Flächen ∞P nur geringe Grösse hab...
... andern die elektrische Vertheilung nicht. ...

1) ... Abh. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 18.. — 2) Ebend. 18.. —
... 20 ... Ebend. 18..

[redacted]

Zerspalten nach $0P$ treten dieselben Erscheinungen auf, wie beim Topase oder auch wie beim Gypse (nur in Bezug auf letzteren mit umgekehrten Polaritäten).

Titanit[1]). Die elektrische Vertheilung auf den Titanitkrystallen ist zu Ende der Erkaltung dieselbe wie die auf den Orthoklasen beschriebene. Die Enden der verticalen Axe und der Orthodiagonale sind positiv, die Enden der Klinodiagonale aber negativ. Bei höherer Temperatur treten in manchen Polen, besonders in den an den Enden der Orthodiagonale liegenden, Umkehrungen in der Polarität ein.

Triklinisches System.

Albit[2]). Die an den Enden der Hauptaxe gelegenen Flächen $0P$ 385
und $P\infty$, und die mit den brachydiagonalen Hauptschnitten parallelen Flächen $\infty\breve{P}\infty$ sind positiv, dagegen die Flächen des verticalen Prismas ∞P negativ.

Periklin[3]). Die beiden Flächen $0P$ sind positiv, die beiden Flächen $\bar{P}\infty$ aber negativ; ebenso zeigen die Flächen des Prismas ∞P negative Spannung. Die an den Enden der Makrodiagonale liegenden Flächen $\infty\breve{P}\infty$ sind bei einigen Krystallen positiv, bei anderen negativ, und bei noch anderen fast unelektrisch.

Axinit[4]). Giebt man dem Axinitkrystalle die von Hauy gewählte Stellung, auf welche als naturgemäss die thermoelektrischen Vertheilungen hinweisen, so sind die schiefen Endflächen (p und p' in der Hauy'schen Bezeichnung), sowie die stumpfen Seitenkanten (ru und $r'u'$) negativ, dagegen die scharfen Seitenkanten (ru' und $r'u$) positiv.

Photoelektricität. Hankel[5]) hat nachgewiesen, dass die far- 386
bigen Flussspathkrystalle nicht bloss durch Temperaturänderungen, sondern auch durch Bestrahlung mittelst des zerstreuten Tageslichtes, oder noch besser des Sonnen- oder des elektrischen Kohlenlichtes elektrisch werden. Nach einer solchen Bestrahlung, deren Dauer um so länger sein muss, je schwächer das Licht ist, zeigen die Mitten der Würfelflächen negative Spannung; die Intensität derselben nimmt nach den Rändern hin ab. Auf manchen Flächen reicht sie bis zu den Rändern; dagegen zeigen die Würfelflächen der grösseren Krystalle an den Rändern und Ecken positive Spannung. Die Bruchflächen, mit welchen die Krystalle angesessen hatten, wurden durch die Beleuchtung positiv. Infolge dieses

---

1) Hankel, Abh. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 20, 1879*. — 2) Ebend. [illegible]
3) Ebend. 18*. — 4) Ebend. 20*. — 5) Ebend. 20, p. 203*. Eine [illegible]trisirung beliebiger Körper bei der Beleuchtung ist nicht nach[illegible]tet von Sanna-Solaro, Compt. rend. 56, p. 1207, 1863*; [illegible] rend. 57, p. 101, 325, 1863*; dagegen Gaugain, Cosmos 23 [illegible] wiederum Musset, Cosmos 23, p. 628*).

Umstandes ist die Art, wie der Krystall gewachsen, auf das Hervortreten der positiven Elektricität von Einfluss. Auf der der Anwachsungsstelle gegenüberliegenden Würfelfläche wird das Auftreten negativer Spannung, dagegen auf den neben ihr liegenden Würfelflächen und den nach der ersteren Fläche hin liegenden Rändern das Auftreten der positiven begünstigt.

Die im Vorstehenden beschriebene Wirkung geht vorzugsweise von den chemischen Strahlen aus; hinter einem mit Kupferoxydul rothgefärbten Glase, sowie hinter einer farblosen Lösung von schwefelsaurem Chinin ist die erzeugte Elektricität äusserst gering.

Die stärksten elektrischen Spannungen erhalten durch Belichtung die dunkelgrünen Flussspathe von Weardale; etwas geringer erscheint dieselbe auf den sapphirblau fluorescirenden Flussspathen von Weardale und Alston-Moor und den entenblauen vom Churprinz bei Freiberg. Die schwach grünlich gefärbten von Cornwall und die fast farblosen von Stolberg am Harze werden nur sehr schwach elektrisch. Auf den gelben Flussspathkrystallen von Annaberg konnte keine elektrische Spannung wahrgenommen werden.

Die durch die Belichtung erzeugte Elektricität stimmt[1]) mit der bei steigender Temperatur auftretenden in ihrem Vorzeichen überein. Während jedoch die letztere (Thermoelektricität) sich beim Abkühlen umkehrt, tritt bei der Photoelektricität keine solche Umkehrung ein. Der Process, durch welchen die Thermoelektricität beim Erwärmen hervorgerufen wird, ist also nicht abgeschlossen, sondern geht beim Erkalten wieder zurück, während bei der Entstehung der Photoelektricität die infolge der Beleuchtung eingetretenen Veränderungen, bei denen namentlich der Farbstoff betheiligt ist, abgeschlossen sind. Infolge dessen wird bei den farbigen Flussspathen die Eigenschaft, durch Belichtung elektrisch zu werden, durch längere starke Bestrahlung geschwächt, und kann unter Umständen fast ganz vernichtet werden; durch eine bis 130 oder 150° gehende, im Dunkeln ausgeführte Erhitzung lässt sich meistens eine durch etwas lange Belichtung geschwächte photoelektrische Eigenschaft wieder erhöhen.

387 Aktinoelektricität. Wenn Wärme- und Lichtstrahlen einen farblosen klaren einfachen Bergkrystall durchdringen, so entstehen, wie Hankel[2]) entdeckt hat, auf den sechs Seitenkanten des Prismas elektrische Pole, welche abwechselnd positiv und negativ sind; sie stimmen in ihrem Vorzeichen mit den beim Erkalten auftretenden thermoelektrischen überein. Hiernach treten also auf denjenigen drei Kanten, an welchen oben und unten die sogenannten Rhombenflächen oder die Flächen der trigonalen Trapezoëder liegen, oder bei normaler Ausbildu

---

[1]) S. oben S. 322. — [2]) Hankel, Abhandl. der K. Sächs. Ges. d. Wiss. p. 459, 1881*.



: Krystalle erscheinen würden, positive, auf den dazwischen liegenden nten aber negative Spannungen auf.

Als Quelle der Wärmestrahlung kann das Sonnen- oder das Gasht, das elektrische Kohlenlicht, oder ein mit warmem Wasser gefülls Gefäss, oder auch eine erwärmte Metallkugel dienen. Die Richng, in welcher die Strahlen auf den Krystall treffen, kann jede liebige sein.

Das Sonnenlicht wirkt etwas stärker als die Flamme eines in 70 mm Abstand von dem Krystalle stehenden gewöhnlichen Schnittenners; ein elektrisches Kohlenlicht (entsprechend an Leuchtkraft dem)0fachen einer Gasflamme) erzeugt ungefähr sieben Mal so starke Spanmng, als die Gasflamme in gleichem Abstande.

Am bequemsten lassen sich die aktinoelektrischen Spannungen in lgender Weise mittelst des von Hankel construirten Elektrometers obachten und messen. Das genannte Instrument eignet sich nämlich ı diesen Versuchen ganz besonders, weil es die in jedem Augenblicke rhandene elektrische Spannung zu messen gestattet, da das Goldblätt-.en ohne Schwingung sich sofort einstellt. Mit dem das Goldblättchen agenden Messingstäbchen wird ein sehr dünner Platindraht verbunden, ıd das andere Ende desselben zu einer auf einem Siegellackklotze bestigten messingenen Schraubenklemme geführt. In einer Durchbohrung eser Schraubenklemme wird der Stiel einer Metallkugel von 15 bis) mm Durchmesser so befestigt, dass die Kugel seitwärts über den iegellackklotz hinausragt. An diese Kugel wird sodann die Seitenkante nes Bergkrystalls, welcher mit seiner Hauptaxe vertical auf einer kleien Metallscheibe mittelst Siegellack aufgekittet ist, gestellt. Behufs er Bestrahlung stellt man auf die andere Seite des Bergkrystalls in assendem Abstande einen metallischen Hohlspiegel, so dass die von ım reflectirten Strahlen einer oder zweier dicht hinter einander brennenen Gasflammen auf den Bergkrystall fallen. Das Elektrometer und der ıleitungsdraht werden mit Metallschirmen möglichst gegen die Wärmerahlung und die durch Flammen erzeugte Elektricität geschützt.

Dem Elektrometer giebt man durch angemessene Vermehrung der einen Zink-Kupfer-Wasserelemente, welche ihre elektrischen Spannunen den zu beiden Seiten der Goldblättchen befindlichen Messingscheiben ittheilen, eine solche Empfindlichkeit, dass die Spannung an den Enden nes Elementes Zink-Kupfer-Wasser einen Ausschlag von 25 bis 50 Scantheilen auf dem am Mikroskop befindlichen Ocularmikrometer hervorringt.

Ist durch Anlegen eines dickeren zur Erde abgeleiteten Kupferdrahs an den dünnen, die Kugel mit dem Elektrometer verbindenden Plandraht das Goldblättchen in nicht elektrischen Zustand versetz ıtsteht. beim Anzünden der Gasflamme sofort ein Ausschlag ch rascher, später langsamer wächst und in ungefähr 40 laximum erreicht.

In einem speciellen Versuche, in welchem die Strahlen einer flamme direct auf den Bergkrystall fielen, betrugen z. B. die Auss wenn nach Beginn der Bestrahlung verflossen:

0	5	10	15	20	25	30	Secunden,
+ 0	18,7	28,5	34,5	37,5	39,5	41,0	Scalentheile.

Dauert die Strahlung fort, so nimmt das erreichte Maximum und nach ab, weil durch die Erwärmung der Masse des Krystalls thermoelektrische Spannung entsteht, welche in ihrem Vorzeich durch die Strahlung bewirkten entgegengesetzt ist. Leitet man Eintritt des Maximums den dünnen Platindraht ab, so bleibt a Metallkugel und den benachbarten Leitern die durch die Elektricit Bergkrystalls gebundene entgegengesetzte Elektricität zurück. man die Kugel wieder, so geht bei Fortdauer der Strahlung das blättchen des Elektrometers sehr langsam infolge der eintretend wärmung der Masse des Bergkrystalls nach der entgegengesetzten als beim Beginne der Strahlung. Wird nach Eintritt des Maximu dünne Platindraht abgeleitet, wieder isolirt und dann sofort die flamme verlöscht, so verschwindet die im Bergkrystalle erzeugte E cität anfangs rascher, später langsamer, und das Goldblättchen beweg durch die in der Kugel freiwerdende Elektricität in entsprechender nach der entgegengesetzten Richtung als beim Eintritt der Stra Innerhalb 40 Secunden ist die im Bergkrystall erzeugte Elekt wieder verschwunden. In einem Versuche mit derselben Kante, auf w sich die zuvor angeführten Beobachtungen beziehen, treten nach Auslöschen der Flamme in dem zuvor entladenen Elektrometer fol Ausschläge auf:

Nach dem Auslöschen der Flamme verflossen:

0	5	10	15	20	25	30	35	Secunden,
-- 0	18,5	26,0	31,0	36,0	38,0	40,0	41,0	Scalentheile

Bei dem zuvor beschriebenen Verfahren wird die Elektricit der Kante beobachtet, welche derjenigen, auf welche die Wärmest einfallen, entgegengesetzt ist. Um die elektrischen Spannungen an selben Seite, auf welcher die Strahlen einfallen, zu bestimmen, be man in der Schraubenklemme anstatt der Kugel einen ungefähr dicken Kupferdraht, und biegt ihn so, dass er oben über den K hinweggeht und mit seinem vorderen vor dem Krystall wieder ab laufenden Ende die betreffende Kante berührt.

Diese letztere Spannung lässt sich auch mittelst der von einer men Metallkugel ausgehenden Strahlung in folgender Weise beoba Man befestigt eine erhitzte Kugel an dem isolirenden Arme eines I und verbindet sie durch den dünnen Platindraht mit dem Goldblät des Elektrometers. Wird nun die heisse Kugel der Krystallkant hert oder ohne Reibung auf dieselbe aufgelegt, so erregt die w



ausgehende Strahlung in dem Krystalle Elektricität, die auf die Kugel zugleich vertheilend wirkt, und also das Goldblättchen des Elektrometers bewegt. Der Krystall wird dabei zweckmässig bis auf die zu untersuchende Kante in Kupferfeilicht eingehüllt, um ihm eine feste Lage zu geben.

Wenn eine Gasflamme vor den Krystall gestellt und in verschiedene Abstände gebracht wird, so verhalten sich die Maximalausschläge des Goldblättchens umgekehrt wie die Quadrate dieser Abstände; die erzeugten elektrischen Spannungen sind also den Intensitäten der Strahlung proportional.

Das im Vorstehenden beschriebene Phänomen ist umkehrbar. Wird nämlich der Bergkrystall erhitzt, und einer Kante desselben eine kalte Kugel, welche mit dem Goldblättchen des Elektrometers verbunden ist, genähert oder auf dieselbe aufgelegt, so entstehen elektrische Spannungen, welche der bei der Annäherung der heissen Kugel an den kalten Krystall erzeugten entgegengesetzt sind. Hierbei treten selbstverständlich die thermoelektrischen Spannungen gleichfalls auf, und müssen daher bei der Beurtheilung der Ausschläge des Goldblättchens in Rechnung gezogen werden [1]).

Ein eigenthümlicher Vorgang entsteht, wenn man die Kante eines Bergkrystalles mit einer Alkoholflamme überstreicht. Versucht man nämlich die Oberfläche eines Bergkrystalles unelektrisch zu machen, indem man die Flamme eines an einem Kupferdraht befestigten Baumwollenbausches darauf bläst, so häuft man dadurch gewöhnlich eine mehr oder weniger starke Elektricität auf der Krystallkante an. Gesetzt die behandelte Kante trage oben und unten die Rhomben- oder Trapezoëderflächen, so wird sie beim Eintritt einer Wärmestrahlung positiv. Ebendies muss natürlich auch geschehen beim Anblasen mit der Alkoholflamme. Die Flamme führt nun aber durch ihre Leitung der Oberfläche des Krystalles so viel Elektricität zu, dass die Wirkung der im Krystall erregten positiven und der auf seiner Oberfläche angehäuften negativen nach aussen hin nicht weiter wirken würde, wenn die Strahlung unverändert fortbestände. Wird jedoch die Flamme zurückgezogen, so verschwindet die im Inneren erregte positive Spannung, und die auf der Oberfläche angehäufte, jetzt frei gewordene, etwa durch die isolirende Beschaffenheit des Bergkrystalles dort festgehaltene negative Elektricität kann ungeschwächt nach aussen wirken. Es zeigt die betreffende Kante also nach dem Ueberstreichen mit der Flamme, wenn ihr das Ende eines mit dem Goldblättchen des Elektrometers verbundenen Drahtes genähert wird, mehr oder weniger negative Spannung.

Die Erregung der Aktinoelektricität in den Bergkrystallen geht vorzugsweise von den dunklen Wärmestrahlen aus. Wenn die freie Strahlung einer Gasflamme eine aktinoelektrische Spannung = 100 hervor-

---

[1]) Hankel, Abhandl. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 20, p. 529*.

achte, so betrug dieselbe nach dem Durchgange durch ein tief dunk-
)lettes und ebenso durch ein mittelst Kupferoxydul roth gefärbtes Gla
r 34, durch eine farblose Glasplatte 25, durch ein nicht sehr tie
ünes Glas 23 und durch ein dunkelblaues Kobaltglas 16. Mittelst de
iermosäule gemessen liessen das dunkelviolette und das rothe Glas 3
s farblose 36, das grüne 31 und das blaue Glas 27 Proc. der frei
rahlung durch. Die Strahlung der freien Flamme wird also in ihre
regung der Elektricität durch die eingeschalteten Gläser stärker ge
ıwächt, als in ihrer Wirkung auf das berusste Ende der Thermosäule

Die zuvor beschriebenen elektrischen Erregungen sind, wie schon
rvorgehoben, in ihrem Vorzeichen den bei der Erwärmung der Masse de
rgkrystalls entstehenden entgegengesetzt, und erreichen in höchstens
Secunden ihr Maximum, während die infolge der Temperaturänderunge
ftretenden thermoelektrischen Spannungen nur langsam anwachsen, wei
en die Aenderung der Temperatur der ganzen Masse bei grossen Berg
ystallen sehr lange Zeit in Anspruch nimmt. Die Strahlung erzeugt
nach die elektrischen Spannungen durch einen anderen Vorgang als di
mperaturänderung die thermoelektrischen, und Hankel hat deshalb
ese neue Erregungsweise der Elektricität mit dem Namen der aktino-
ektrischen bezeichnet.

Ueber die Entstehungsweise der Aktinoelektricität hat Hankel die
lgende Ansicht aufgestellt.

Der Bergkrystall ist, wie Hankel bereits in einer früheren Abhand-
ng gezeigt hat, in der Richtung der Nebenaxen hemimorphisch gebil-
t [1]; es folgt dies auch schon aus dem Umstande, dass bei Temperatur-
derungen jede Axe an ihren Enden entgegengesetzte elektrische Pole
igt. Hankel nimmt nun an, dass die Aethermolecüle im Inneren des
rgkrystalles durch den Einfluss der hemimorphen Molecüle desselben
beschaffen sind, dass sie in einer Richtung leichter in Rotation um
e Nebenaxe gesetzt werden können, als in der entgegengesetzten.
illen dann Wärme- und Lichtstrahlen auf den Krystall, so werden sie
rch ihre Schwingungen die Aethermolecüle unter Betheiligung der
terieller Molecüle des Bergkrystalles stets in eine der leichter eintre-
nden Drehung entsprechende kreisförmige Bewegung versetzen. Diese
hwingungen, welche im ganzen Verlaufe einer Nebenaxe dieselbe Richtung
sitzen, erscheinen von dem einen Ende dieser Axe gesehen rechtsum,
n dem anderen uns linksum.

Nach einer von Hankel im Jahre 1865 [2]) aufgestellten Theorie
stehen die elektrischen Vorgänge in kreisförmigen Schwingungen des
thers unter Betheiligung der materiellen Molecüle, und die beiden
odificationen unterscheiden sich nur durch den Sinn der Drehung. Ein

[1]) Hankel, Abhandl. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 13, p. 319*. — [2]) Han-
el, Ber. d. math.-phys. Classe d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 1865, p. 7*; siehe
s Schlusscapitel.



und derselbe Wirbel (um der Kürze wegen diesen Ausdruck zu gebrauchen) stellt auf der einen Seite die positive, auf der anderen die negative Elektricität dar. Wenn nun durch den Einfluss der Wärmestrahlung die Molecüle des Aethers unter Betheiligung der materiellen Molecüle des Bergkrystalles um eine Nebenaxe in einen bestimmten Umschwung gesetzt werden, so muss das eine Ende dieser Axe die positive, das andere die negative Polarität zeigen. Entsprechend der Krystallform des Bergkrystalles hat die leichter eintretende Drehung um die neben einander liegenden Enden zweier benachbarter Nebenaxen die entgegengesetzte Richtung.

Die Theilnahme der materiellen Molecüle des Bergkrystalles bedingt einen Widerstand, weshalb die elektrischen Schwingungen erst in einer gewissen Zeit ihr Maximum erreichen, und dabei erst rascher, später langsamer anwachsen. Ebenso hindert dieser Umstand das augenblickliche Verschwinden der Elektricität nach dem Aufhören der Strahlung und lässt dieselbe zuerst rascher, später langsamer abnehmen.

Eine andere Methode als Hankel hat Friedel[1]) zur Untersuchung 388
der thermo-elektrischen Erscheinungen an schlecht leitenden Krystallen verwendet. Die Krystalle werden kalt nach einander auf zwei entgegengesetzten natürlichen oder künstlichen Flächen, die auf der pyroelektrischen Axe senkrecht sind, mit einer erhitzten, mit der Nadel des Branly'schen Elektroskops verbundenen Halbkugel in Berührung gebracht. Man bedarf ziemlich grosser Krystalle, ist aber von der Form der Krystalle unabhängig. Turmalin zeigt sehr starke Wirkungen, Topas, Zinkblende, Quarz schwächere. Ersterer hat senkrecht zur Spaltbarkeit eine pyroelektrische Axe; die pyroelektrischen Axen der Blende von Pico (Spanien) fallen mit den grossen Diagonalen des Würfels (entsprechend den häufigen tetraëdrischen Formen der Blende) zusammen; beim Quarz sind (abweichend von den Angaben von Hankel) die Kanten des Prismas, an denen die Rhomboëderflächen auftreten, positiv, die dazwischen liegenden Kanten negativ, so dass die pyroelektrischen Axen mit den drei Diagonalen des hexagonalen Prismas zusammenfallen; die Hauptaxe zeigt keine pyroelektrische Polarität[2]).

Einige messende Versuche über die bei verschiedenen Temperaturen 389
und beim Erhitzen und Abkühlen erzeugte Elektricitätsmenge sind von Gaugain[3]) angestellt worden. Turmaline wurden an zwei um die Enden der Krystalle geschlungenen feinen Platin- oder Kupferdrähten aufgehängt, deren einer zur Erde abgeleitet, deren anderer mit dem Entladungselektroskop verbunden ist.

---

[1]) Friedel, Bullet. de la Soc. minéral. de France **2**, p. 31, 1879*; Beibl. **4**, p. 70*. — [2]) Diese Verhältnisse sind also den von Hankel (§. 387) unter „Actinoelektricität" aufgeführten analog. — [3]) Gaugain, Compt. rend. **42**, p. 1264; **43**, p. 916, 1122, 1856; **44**, p. 628, 1857*.

Wird der Turmalin bis auf hohe Temperaturen erhitzt und kühlt ch bis 150° ab, so ist er bis dahin leitend, das Elektroskop zeigt keine adung. Nachher wächst dieselbe. Bei schnellerer Abkühlung durch rzeugung von Luftströmen nimmt die der Zeiteinheit entsprechende adung λ zu, indess bleibt die gesammte Ladung L bei der Abkühlung nerhalb zweier Temperaturen t und t_1 dabei constant, so dass λ der bkühlungsgeschwindigkeit proportional wäre.

Wird der Turmalinkrystall oft in einem Luftbade um nicht mehr s 100° eine gewisse Zeit (4 Minuten) lang erwärmt und ausserhalb desselben ebenso lange abgekühlt, so dass er zuletzt jedesmal abwechselnd eich viel Wärme aufnimmt und abgiebt, und werden dabei die Kugeln des Entladungselektroskops dem Goldblatt soweit genähert, dass die pannungen nur gering bleiben, so sind die Zahlen der Entladungen so die erzeugten Elektricitätsmengen, bei der Erwärmung und Abkühlung einander gleich (24,4 und 24,2 Entladungen), selbst wenn die Erwärmungs- und Erkältungsperiode nicht gleich lang sind.

Verbindet man mehrere (15) Turmaline der Reihe nach mit den ntgegengesetzten Polen und erhitzt sie, so erhält man keine stärkere Wirkung (wegen der schlechten Leitung); wohl aber nimmt die erzeugte lektricitätsmenge zu, wenn man sie mit den gleichnamigen Polen nebeneinander verbindet. Die Ladung einer kleinen mit denselben verbundenen Franklin'schen Tafel kann dabei so gross werden, dass sie bis 3 mm lange Funken giebt. Die Wirkung ist dann der Summe der ... einzelnen Turmaline gleich. Analog ist die Wirkung ver... Turmaline ihrem Querschnitt proportional und von ihrer ...

... bleiben nach dem Erhitzen auf 400 bis 500 und ... werden aber nicht leitend, wenn man sie mit W... sich beim Erhitzen jedenfalls die Oberfläche dauernd ... pisch wird.

... zur Untersuchung der Thermoelektricität der ... Methoden lassen sich auch in folgender Weise ... Krystall von allen Seiten bis auf die untersuchte ... dehnt er sich nach den verschiedenen Richtungen ... aus oder zieht sich auch eventuell nach bestimmten ... ammen, wobei auch noch die ungleiche Leitung ... ll ins Spiel kommt. Dadurch werden die einzelnen ... talles bis zu den kälteren Theilen an der freien ... chiedenen Richtungen ungleich gedehnt oder auch ... n die ungleiche Erwärmung der Contactstellen ... zur Vertheilung der Elektricität Veranlassung ... die Molecüle selbst nicht, wie vielleicht in hemi... Kry... thermoelektrisch erregbar sein sollten. — Wei... dürfte es sein, dass die Bewegungen der Molecüle an

nander schon für sich ohne Einfluss der durch die Leitung zugeführten 'ärme die Elektricität erregten.

Haben die Krystalle unter sonst gleichen Bedingungen verschiedene əstalt, ist also z. B. ein Krystall am einen Ende abgebrochen oder ein ıderer unregelmässig ausgebildet, so findet die Wärmeleitung von aussen ,ch innen in ihm in verschiedener Weise statt. Dem entsprechend könn auch die Verzerrungen, Dehnungen und Pressungen im Krystall und tsprechend die Elektricitätsvertheilungen ganz andere werden.

Bei einer anderen Methode wird im Gegentheil eine Stelle der freien äche des Krystalls erwärmt, von der sich nach allen Seiten die Wärme entuell mit ungleicher Geschwindigkeit fortpflanzt. Ist der Krystall nlänglich gross und homogen, so kann dies mit einer gewissen Regelässigkeit geschehen. Wiederum treten Spannungen und Dehnungen ı, die eventuell den durch Erwärmen nach der erst erwähnten Methode zeugten entgegengesetzt sein können. Doch hängt dies durchaus von r Gestalt der bei letzteren Versuchen verwendeten Krystalle ab.

So können in einzelnen Fällen, abgesehen von Vorgängen, welche wa neben den rein thermoelektrischen auftreten, beide Methoden gleiche, anderen entgegengesetzte Resultate geben.

Ausser der im vorigen Paragraphen angedeuteten Hypothese sind 391
er die Ursache der thermoelektrischen Erregung der an verschiedenen ellen ungleich erwärmten Krystalle noch mehrere andere Ansichten sgesprochen worden.

Gaugain (l. c.) vergleicht einen pyroelektrischen Krystall, z. B. ıen Turmalin, mit einer Thermosäule von grossem Widerstand und osser elektromotorischer Kraft, wie sie z. B. hergestellt werden kann, ɔnn man kleine Wismuth- und Kupferkegel mit ihren Spitzen und Basen ıwechselnd an einander löthet. Bei der Erwärmung werden die kleinen ithstellen schneller erwärmt als die grossen, und es entsteht ein Strom sp. eine Ladung der Enden der Thermosäule. Es ist indess kein Grund ırhanden, eine solche Constitution der Krystalle vorauszusetzen.

W. Thomson[1]) nimmt eine permanente elektrische Polarisirung der 392
ızelnen Molecüle eines pyroelektrischen Krystalles an, wodurch an der 'sseren Fläche desselben sich Elektricitäten anhäufen, die den zugeɔndeten Polen der Molecüle entgegengesetzt sind, die gleichnamigen ıer in die Luft entweichen, und so bei normalen Verhältnissen der Kryıll keine Ladung zeigt. Wird er aber erwärmt und dadurch die Polaät der Molecüle verändert, so treten diese Aenderungen der Ladung rvor. Dies könnte entweder direct geschehen, oder indem die die ,dung der Molecüle compensirende Ladung der Oberfläche sich änderte,

[1]) W. Thomson, Phil. Mag. [5] 5, p. 24, 1878*; Cyclopaedia of the Phys. iences [2] 1860*; Beibl. 2, p. 76*. Aehnlich Maxwell, Treatise 1, p. 60*; rgleiche auch Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. 37, p. 355, 1828*.

die ihr entgegengesetzte Elektricität sich aber nicht sofort über die schlecht leitende Oberfläche des Krystalls ausgleichen, resp. in die Luft entweichen könnte.

Zerbricht man indess einen pyroelektrischen Krystall, z. B. einen Turmalin, welcher an allen Stellen gleich warm ist, und bringt seine beiden Hälften einzeln in ein geschlossenes mit einem Elektrometer verbundenes Blechgefäss, so zeigen sie keine freie Elektricität, was eintreten müsste, wenn sich an den polaren Enden eine den zugekehrten Polen der Molecüle entgegengesetzte Ladung angehäuft hätte.

393 S. Thompson[1]) hat bei einigen Versuchen mit Turmalinplatten, welche parallel der Axe geschliffen und mit Wachs bedeckt waren, beobachtet, dass beim Erhitzen einer Stelle durch einen kleinen durch ein kleines Loch in der Krystallplatte gezogenen Silberdraht die durch das Abschmelzen des Wachses entblösste Ellipse gegen den analogen Pol vorgeschoben war. Dasselbe zeigte sich bei höherer Temperatur (94°) beim Bestäuben der Platte mit Kupferquecksilberjodid, welches beim Erwärmen schwarz wird. Auch Versuche mit dem Contactthermometer wurden angestellt, wonach die relativen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Wärme nach dem antilogen und analogen Pol sich etwa wie 100:119 verhielten. Indess sind diese Versuche wohl noch zu bestätigen. Für die Leitung der Elektricität wurden keine sicheren Daten erhalten. Bewährt sich das obige Resultat, so würde dies ebenso wie die Krystallform und die verschiedene Härte beim Ritzen in entgegengesetzten Richtungen auf eine ungleiche Ausbildung der Turmalinkrystalle nach entgegengesetzten Richtungen hindeuten, welche ebenfalls bei den pyroelektrischen Versuchen ins Spiel träte.

2. Galvanische Ströme in besser leitenden Krystallen.

394 Schon an den durch Erwärmen elektrisch gemachten schlechtleitenden Krystallen kann man durch Verbindung der entgegengesetzt elektrischen Stellen mit einem sehr empfindlichen Galvanometer von vielen Drahtwindungen galvanische Ströme erhalten. So hat E. du Bois-Reymond[2]) bei Verbindung der Enden eines Turmalinkrystalles mit einem Galvanometer von 24 500 Windungen und Erhitzen des Krystalles deutliche Ablenkungen der Nadel beobachtet.

395 Solche Ströme zeigen sich auch in gut leitenden Krystallen[3]):

Schneidet man aus einem Krystall von Wismuth einen Stab, in welchem die Spaltungsebenen gegen die Axe geneigt sind, verbindet

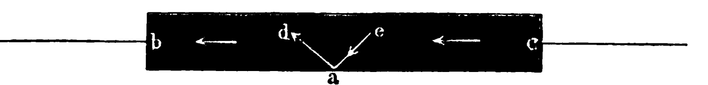
[1]) S. Thompson u. O. Lodge, Phil. Mag. [5] 8, p. 18, 1879*. — [2]) E. du Bois-Reymond, Riess' Reibungselektricität 2, p. 475, 1853*. — [3]) Fr... Pogg. Ann. 85, p. 363, 1851*.

len mit dem Galvanometer und legt ihn horizontal, so dass die Spalgsebenen nach unten dachartig abfallen, so erhält man, wenn man von unten erwärmt, einen Thermostrom, welcher den Stab in der htung des Abfalls derselben nach unten durchfliesst. Legt man den b so, dass die Spaltungsebenen vertical stehen, so erhält man beim värmen von unten keinen Strom, wie denn im letzteren Falle auch a Grund vorhanden wäre, weshalb er nach der einen oder anderen e fliessen sollte.

Solche Stäbe mit geneigten Spaltungsflächen erhält man häufig, wenn a Wismuth in einer Glasröhre schmilzt und dann langsam erkalten t.

Die Entstehung dieser Ströme lässt sich aus folgender Betrachtung iten. Es werde der Punkt a des Stabes bc, Fig. 103, erwärmt, in

Fig. 103.



hem die Spaltungsebenen der Linie ea parallel liegen. Dann entt, da die Theilchen desselben in der Richtung ae in anderer Weise einander gelagert sind, als in der auf ae senkrechten Richtung ad, Thermostrom durch Punkt a, welcher z. B. in der Richtung von e ch a nach d fliesst, und sich zum Theil in den oberen kälteren Theides Stabes ausgleicht. Ein anderer Theil des Stromes verzweigt sich ch das die Enden des Stabes verbindende Galvanometer, wobei er Stab in der Richtung cb durchfliesst.

Weitere Versuche hierüber hat Friedel[1]) angestellt. Hierbei ist es 396
hig, wo möglich dünne planparallele Platten der Krystalle etwa zwien zwei Platindrähten einzuklemmen, die mit dem Galvanometer verden sind, und sie in einem gleichförmig durch ein Wasserbad ermten Raume zu erhitzen. Die Platindrähte müssen die Krystalle an glichst gleich grossen Stellen berühren, sonst entstehen schon in Folge ungleich schnellen Erwärmung beider Stellen stets Thermoströme, sich z. B. auch bei Berührung der Spitze und der Basis eines Tetrars von Kupfer mit Platindrähten und Erwärmen desselben Ströme gen.

Bei diesen Versuchen zeigt Fahlerz sehr deutlich vier pyroelektrie Axen, welche parallel den Diagonalen des Würfels liegen. Beim Erzen fliesst ein Strom durch den Krystall von der Basis des Tetraëders Spitze. Die Masse des Fahlerzes ist dabei thermoelektrisch positiver Platin. Aehnlich verhält sich auch Kupferkies, dessen Masse thermo-

---

[1]) Friedel, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 17, p. 79, 1869*; Archives S. [2] 10, p. 183, 1861*.

elektrisch negativer ist als Platin. Die pyroelektrischen Axe ebenso wie beim Fahlerz. Apatit, der ebenfalls in der Richtu Axe hemiëdrisch erscheint, leitet zu schlecht, um hierbei St geben.

Die Oberflächen der Schwefelkieswürfel sind (entsprechend bination derselben mit einem Pentagondodecaëder) in der Art dass die diagonal gegenüber liegenden Ecken nicht ohne Weit gleichartigen Flächen zur Deckung gebracht werden können; m also bei denselben die Existenz von vier diagonalen pyroelek Axen, wie beim Boracit, vermuthen. Findet man nun auch beim men thermoelektrische Erregungen, so lassen sich dieselben doc ohne Weiteres auf jene Axen zurückführen.

397 Bei anderen Versuchen treten zu den pyroelektrischen Erre in den Krystallen selbst noch thermoelektrische Erregungen ihre tactstellen mit den ungleich warmen zum Galvanometer führenden troden hinzu. Derartige Versuche sind die folgenden:

Auf den Würfeln von Schwefelkies von Traversella bemerk fein gestreifte und ungestreifte Stellen. Berührt man zwei Punk ersteren oder letzteren mit einem heissen und einem kalten Platin welche beide mit dem Galvanometer verbunden sind, so fliesst im ren Falle der Strom durch das Galvanometer vom kalten zum h Platindraht, im zweiten Fall in umgekehrter Richtung, so dass also Flächen entgegengesetzt hemiëdrischen Krystallen anzugehören sch Häufig kann man einen derartigen Gegensatz nur durch das th elektrische Verhalten erkennen.

398 Nach G. Rose[1]), welcher gegen zwei gegenüber liegende Fl der Krystalle zwei vorn abgerundete und mit dem Spiegelgalvano verbundene Kupferdrähte presste, von denen der eine nahe am Kr erwärmt wurde, lassen sich die Krystalle von **Eisenkies** in po jenseits des Antimons in der thermoelektromotorischen Reihe steh und negative, jenseits des Wismuths stehende, unterscheiden, von die ersteren die hemiëdrischen Flächen des Pyritoëders (erster Ste parallel den Grundkanten, letztere die Flächen des Pyritoëders (z Stellung) senkrecht gegen die Grundlinien gestreift zeigen.

Bei verschwindender Streifung kann das thermoelektrische V ten über die Natur der Krystalle entscheiden; ebenso bei Zwillinge deutliche Trennungsflächen der Individuen, von denen theils gleich theils ungleichartige mit einander verwachsen sind. Beim **Kobalt** scheiden sich die Individuen ebenfalls in positive und negative. Di fung tritt weniger hervor; indess kann man die Krystalle sch vornherein daran unterscheiden, dass, analog wie beim Eisenki

[1]) G. Rose, Pogg. Ann. 142, p. 1, 1871*.

den positiven die Hexaëderflächen, bei den negativen die Octaëderflächen vorherrschen, und bei letzteren allein das stumpfere, gestreifte (beim Eisenglanz selten vorkommende) Pentagondodecaëder hinzutritt.

Indess fand Friedel[1]) diese Annahme von Rose nicht allgemein gültig. Auch hat G. Rose beim Kupferkies die entgegengesetzten Formen gleich thermoelektrisch gefunden, ebenso auch Friedel beim Kupferkies und Fahlerz.

Auf diesem entgegengesetzten, schon von Hankel[2]) gefundenen 399
Verhalten beruht es, dass ein octaëdrischer Krystall von Glanzkobalt über Wismuth, ein würfelförmiger unter Antimon, Würfel und Octaëder von Schwefelkies über Wismuth, hemiëdrische Krystalle desselben und Graueisenkies unter Antimon stehen. — Analog fand später auch Marbach[3]) Krystalle von Schwefelkies und Kobaltglanz, welche sich gerade auf die beiden entgegengesetzten Stellen der thermoelektrischen Reihe stellen. Die Krystalle wurden zwischen Metalldrähte oder Bleche gelegt, welche mit dem Galvanometer verbunden waren, und von denen der eine vor dem Anlegen erhitzt war. Auch wurden von Marbach zwei Krystalle von Schwefelkies und Kobaltglanz zwischen den Drähten an einander gepresst und ihre Contactstelle mit dem Löthrohre erhitzt. Sie ordneten sich nach ihm in der thermoelektrischen Reihe folgendermaassen: Schwefelkies I, Kobaltglanz I, Wismuth mit 3 Proc. Antimon, Wismuth, Antimon, Antimon mit 7 Proc. Zinn, Kobaltglanz II, Schwefelkies II.

3. Elektricitätserregung in Krystallen durch Druck.

An die Elektricitätserregung in Krystallen durch Temperaturände- 400
rungen schliesst sich die Elektricitätserregung durch Druckänderungen unmittelbar an. Dieselbe ist zuerst von J. und P. Curie[4]) beobachtet und studirt worden.

Werden hemiëdrische Krystalle in der Richtung einer Axe, deren Enden einander unähnlich sind, zusammengepresst, indem man an diesen Enden Flächen anschleift, die Flächen mit einem Stanniolblatt und einer Kautschukplatte bedeckt und die Krystalle so in eine Presse bringt, so laden sich die Flächen entgegengesetzt, was man nachweisen kann, wenn man das eine Stanniolblatt mit der Erde, das andere mit einem Thomson'schen Elektrometer verbindet. Werden die Krystalle unelektrisch gemacht und wird die Pressung aufgehoben, so tritt die entgegengesetzte Ladung auf. — Zugleich wurde die Pyroelektricität der Krystalle nach der Methode von Friedel studirt. Bei Blende, chlorsaurem

---

[1]) Friedel, Compt. rend. 78, p. 508, 1874*. — [2]) Hankel, Pogg. Ann. 2, p. 201, 1844*. — [3]) Marbach, Compt. rend. 45, p. 705, 1857*. — [4]) J. und P. Curie, Compt. rend. 91, p. 294, 383, 1880*; Beibl. 4, p. 895*.

Natron, Boracit, Turmalin, Quarz, Calamin, Topas, Rechtswe
Zucker, Seignettesalz ergeben sich stets die gleichen Ladungen
Zusammenpressung wie bei der Erkältung, ebenso bei der Ausd
wie bei der Erwärmung. In beiden Fällen entseht also bei der C
tion der hemiëdrischen nicht leitenden Krystalle in der Richtung
die eine, bei der Dilatation die entgegengesetzte Polarität.

Nach Hankel[1]) zeigen indess Bergkrystall, Struvit und n
weinsaures Kali bei den Temperaturänderungen und Pressungen d
gegengesetzte Verhalten.

Für die einzelnen Krystalle ergiebt sich:

1) Reguläres System. Blende, chlorsaures Natron un
vin. Der positive Pol durch Contraction an der Spitze, der nega
der Basis; beim Helvin nur durch Temperaturänderungen studirt.

2) Hexagonales System. Turmalin. Der positive Pol durc
traction am antilogen Ende.

Bergkrystall. Die hemiëdrische Form mit geneigten F
ist ein Ditriëder, dessen Horizontalschnitt je ein gleichseitiges I
ist. Die Höhen dieser Dreiecke sind nach Friedel die von j
Kante zur gegenüberliegenden gerichteten hemiëdrischen Axen.
Spitze der Dreiecke liegt der positive Pol durch Contraction.

3) Rhombisches System. Topas. Die verticale Axe ist die
ëdrieaxe; der positive Pol durch Contraction liegt an dem glänze
mit besser entwickelten Endfacetten versehenen Ende.

Calamin. Die verticale Axe ist die Hemiëdrieaxe; der posit
durch Contraction liegt an dem durch das spitze Octaëder begrenzte

Seignettesalz. Die gewöhnliche Grundform ist ein Tet
in welchem die elektrischen Axen von der Spitze zu einem näher
stimmenden Punkt der gegenüber liegenden Basis gehen. Das
nannte Ende der Axen ist der positive Pol durch Contraction.

4) Monoklinisches System. Rechtsweinsäure (Hanke
Zucker. Die horizontale Axe ist die hemiëdrische und polarelek
der positive Pol durch Contraction ist auf der Seite, wo die he
schen Facetten liegen.

Der pseudocubische Boracit hat nach Hauy vier elektriscl
nach der Richtung der Diagonalen, deren positive Pole durch Cont
an der Basis der Tetraëder liegen.

Bei allen Substanzen, mit Ausnahme des Boracits, liegt a
positive Pol durch Contraction an dem Ende der elektrischen A
welchem sich die hemiëdrischen Facetten befinden, welche die sp
Winkel bilden. Beim Boracit ist die Ausnahme nur scheinbar, (
Mallard[2]) derselbe aus zwölf Pyramiden besteht, welche sich a

---

[1]) Hankel, Wied. Ann. 13, p. 640, 1881*. — [2]) Mallard, Ann. d
was indess nach Klein (Beibl. 5, p. 400*) nicht zutrifft.





rhombischen Prismen ableiten, deren Hemiëdrieaxe den Kanten des Würfels parallel liegen.

Zur weiteren Ergründung der quantitativen Gesetze wurden diese 401
Erscheinungen specieller an Turmalinen studirt. Dieselben waren prismatisch, an den Enden eben geschliffen, dort mit Stanniol und sehr dicken Glasplatten bedeckt und wurden zwischen letzteren durch einen Holzhebel zusammengepresst. Die eine Stanniolbelegung war zur Erde abgeleitet, die andere mit der Nadel eines Thomson-Mascart'schen Elektrometers verbunden, dessen Capacität gegen die der Stanniolblätter sehr gross war. Zu den Versuchen dienten durchsichtige, schwach grüne, gelbe oder rosafarbene Turmaline, welche vollkommen isoliren. Sie wirken alle fast gleich stark; schwarze Turmaline leiten und geben etwa fünfmal schwächere Wirkungen, auch kehrt bei ihnen die Nadel bald auf Null zurück. Die Beobachtungen sind etwa bis auf 5 Proc. genau. Bei gleicher Endfläche wurde die Länge von 0,5 bis 15 mm, bei gleicher Länge die Endfläche der Krystalle von 2 qmm bis 1 qcm geändert [1]).

Dabei haben sich die folgenden Resultate ergeben:

1) Die beiden Enden des Turmalins entwickeln beim Druck gleiche Mengen entgegengesetzter Elektricitäten.

2) Ein bestimmter Zuwachs des Druckes und eine gleiche Verminderung desselben bewirken die Entwickelung gleicher Mengen entgegengesetzter Elektricitäten.

3) Diese Mengen sind unabhängig von der Länge und

4) bei gleichen Druckänderungen auf die Einheit der Oberfläche der Endfläche proportional; also ist

5) für eine gleiche Druckänderung die entwickelte Elektricitätsmenge unabhängig von den Dimensionen des Turmalins.

Letzteres Resultat wurde sowohl bei den erwähnten Krystallen, wie bei einem kleinen Stück von nur 1 cmm Inhalt bestätigt.

Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen von Gaugain über die pyroelektrischen Eigenschaften der Turmaline überein.

Bei anderen Versuchen [2]) wurden die mit Stanniol belegten Krystallplatten einerseits mit der Erde, andererseits mit dem einen Quadrantenpaar eines Mascart'schen Elektrometers und zugleich mit einem Conductor von bekannter Capacität (einer Kugel, einem Luftcondensator) verbunden. Die anderen Quadranten wurden mit dem einen Pol eines andererseits zur Erde abgeleiteten Daniell'schen Elementes in Verbindung gesetzt und die Platte durch eine galgenartige Vorrichtung zusammengepresst, bis der Ausschlag der mit dem einen Pol einer andererseits abgeleiteten Säule verbundenen Nadel gleich Null war. Derselbe

---

1) J. und P. Curie, Compt. rend. **92**, p. 186, 1881*; Beibl. **5**, p. 307*. —
2) J. und P. Curie, Compt. rend. **93**, p. 204, 1881*; Beibl. **5**, p. 677*.

ersuch wurde nach Entfernung des Conductors angestellt. Die Diff
r Gewichte entspricht der Ladung des Conductors auf das Pot
nes Daniell (d. h. wenn die Vertheilung auf dem Elektrometer d
e Fortnahme des Conductors sich nicht ändert).

Hiernach vermochte die durch den Druck von 1 kg in einer T
alinplatte erzeugte Elektricitätsmenge eine Kugel von 14,2 cm Radi
f das Potential eines Daniell zu laden; sie ist also gleich 0,0581 el
ostatischen Einheiten (C. G. S.). Bei einer Quarzplatte erhielt d
nen Druck eine Kugel von 16,6 cm dasselbe Potential. Die Elekt
tsmenge ist gleich 0,062 Einheiten.

Durch drei Drucke auf die Platte könnte man hiernach die Elektr
tsmengen bestimmen, bei welchen zwei Leiter auf gleiches Pote
bracht werden, d. h. ihre Capacitäten vergleichen. Verbindet man u
kehrt das eine Quadrantenpaar mit verschiedenen Ketten, das and
it demselben Krystall, bestimmt jedesmal den Druck, um die Nadel a
ll zu bringen, so erhält man dadurch eine Vergleichung der elekt
otorischen Kräfte der Ketten.

Die zusammengepressten Krystallplatten können also als Erreg
n Elektricitäten dienen, welche bei ihrer sehr kleinen Capacität z
r Ladung von Körpern von sehr kleiner Capacität geeignet sind. Sel
n Turmalin von 0,01 m Höhe und einigen Quadratmillimetern Obe
che kaum die Capacität einer Kugel von 0,01 m Radius, vermag d
ektricitätsmengen zu liefern, die eine Kugel von 3 m Radius auf das
otential eines Daniell laden. Um grössere Capacitäten der Krystall
atten zu erzielen, baut man eine Anzahl derselben unter Zwischen
haltung von Stanniolblättern je in abwechselnder Lage über einander
f. Dabei laden sich die mit einander verbundenen geraden Stan
olblätter mit der einen, die ebenso unter einander verbundenen un
raden mit der entgegengesetzten Elektricität. Bei neun Quarzplatten
n etwa 20 qcm Oberfläche, welche aus demselben Quarz senkrecht zu
er horizontalen Axe geschnitten sind, erhält man so einen Apparat
n der Capacität einer Kugel von 3,5 m Radius, der leicht innerhalb der
erreichenden Drucke $^1/_{10}$ Mikrofarad auf das Potential eines Daniell
len kann.

Zur Erklärung der Elektricitätserregung durch Druck machen J.
nd P. Curie[1]) dieselbe Annahme wie W. Thomson (§. 392), dass die
eilchen des Turmalins polarisirt sind und sich etwa wie Doppelplatten
n Kupfer und Zink verhalten, welche durch Luftschichten von der Dicke
von einander getrennt sind. Ist v die elektromotorische Kraft eines
attenpaares, s die Oberfläche der Platten, so ist auf jeder freien Fläche
e Elektritätsmenge $q = vs/4\pi e$ condensirt. Bei Aenderung der Ent
rnung um Δe wird diese Menge verändert um:

[1]) J. und P. Curie, Compt. rend. 92, p. 350, 1881*, Beibl. 5, p. 529*.



$$\Delta q = \frac{v s}{4 \pi} \left(\frac{\Delta e}{e^2 \left(1 + \frac{\Delta e}{e} \right)} \right),$$

elche sich auf den äussersten Platten zeigt, während die Elektricitäten ıf den inneren Platten in ihrer Wirkung nach aussen sich neutralisin. Ist Δe klein, so wird $\Delta q = v s \Delta e / 4 \pi e^2$. Die Ladung der Endıchen ist also proportional ihrer Oberfläche und der Aenderung des Abındes der Platten, umgekehrt proportional dem Quadrat des letzteren ıd unabhängig von der Zahl der Platten.

So ist auch beim Turmalin die Ladung der Endflächen von der ınge desselben unabhängig, proportional dem Querschnitt und der ımperaturerhöhung, welcher Δe entspricht.

Wir haben indess schon §. 392 erwähnt, dass diese Vorstellung nicht ltbar erscheint. Vielmehr müssen wir annehmen, dass durch den ·uck ungleiche Spannungen eintreten und Wärme erregt wird, welche ;undär die Elektrisirung der Krystalle veranlasst. Einzelne Abweichunn von den Beobachtungen von Hankel können sich durch die unıichartige Erwärmung erklären.

J. und P. Curie[1]) haben ferner auf einem freilich sehr indirecten 403
ege zu zeigen versucht, dass sich hemiëdrische Krystalle beim Elektrien ihrer auf der Axe senkrechten Endflächen zusammenziehen oder atiren, so dass die Richtung dieser Erscheinung stets der Art ist, dass sich dem Auftreten des umgekehrten Phänomens entgegenstellt.

Man kann hiernach berechnen, dass eine Potentialdifferenz, die ıen Funken von 1 cm in der Luft erzeugt, die Länge von Quarz und ırmalin um $^1/_{20000}$ mm verändern müsste. — Zwischen zwei starke gen einander zu schraubende Bronzeplatten sind über einander drei eite und dünne, durch Metallplatten getrennte Quarzplatten gelegt. e Metallplatten sind mit dem Elektrometer verbunden, dessen Ladung e Aenderungen des Druckes auf die Quarzplatten angiebt. Auf denlben liegen drei hemiëdrische, durch Kupferscheiben getrennte Kryılle, Quarz oder Turmalin, deren Hemiëdrieaxen parallel der Richng der Pressung liegen und von denen die beiden äussersten dem innen entgegengesetzt gerichtet sind, so dass sie bei der Pressung ihre Pole ın ihnen gleichnamigen Polen der mittleren Platte zukehren. Die äussen Flächen dieser Krystalle communiciren mit der Erde. Das untere ie das obere System ist von einer mit der Erde verbundenen Blechhülle ngeben.

Verbindet man den positiven Pol einer Holtz'schen Maschine mit ır Kupferscheibe zwischen den Krystallen, welcher die durch Druck ısitiv sich ladenden Krystallflächen zugewendet sind, den negativen

[1]) J. und P. Curie, Compt. rend. 93, p. 1137, 1881*; Bleibl. 6, p. 249*.

Pol mit der zweiten Kupferscheibe, welche den durch Druck negat ladenden Krystallflächen zugewendet ist, so suchen sich die K in der Richtung des Druckes auszudehnen, pressen dadurch das System zusammen und das Elektrometer zeigt den Druck an. W Elektrisirmaschine angehalten, so bleibt der Ausschlag des Elektr bestehen; kehrt man die Verbindungen mit den Polen um, so tre umgekehrten Erscheinungen ein. Das Phänomen zeigt sich sch einer Spannung, welcher Funken von 0,5 mm Länge entspreche scheint der Spannung proportional zu sein.

III. Thermoströme zwischen Metallen und nichtmet schen Flüssigkeiten.

104 Die Ströme, welche bei der Berührung flüssiger elektrolytisch stanzen mit zwei Metallplatten aus gleichem oder auch verschie Stoff, aber von verschiedener Temperatur entstehen, sind wohl z geringeren Theil durch eine eigene thermoelektrische Differenz, s hauptsächlich durch eine Aenderung der Oberfläche der Metalle u chemischen Beziehungen zwischen den Metallen und der Flüssigkeit die Temperaturerhöhung bedingt. Es ist sehr schwierig, direct die den Ursachen von einander zu scheiden. Deshalb möge die A einiger Versuche genügen.

Nach Nobili[1]) ist eine erhitzte Platinplatte *A* in kaltem positiv gegen eine kalte *B*; mag man nun die Platte *A* erst erhitz dann zu der schon im kalten Wasser befindlichen *B* hinzustellen, dem man beide mit einem Galvanometer verbunden hat, oder beid ten zugleich in das kalte Wasser stellen und auf der Seite von *A* Wasser hinzugiessen. Man hat in diesen Fällen stets eine Reih von vier Körpern: kaltes Platin, kaltes Wasser, heisses Wasser, Platin, und die an den Contactstellen derselben auftretenden elektr rischen Kräfte addiren sich. Hauptsächlich ist indess der hierb stehende Strom wohl auch dadurch bedingt, dass das Erwärm einen Platinplatte *A* die auf ihr befindliche Gasschicht verändert ihr elektromotorisches Verhalten gleichfalls geändert wird.

Nach Walker[2]) ist ein heisser Platinspatel gegen einen z eingesenkten kalten in Natronlauge negativ, in Wasser, 2 Vol. und 1 Vol. Schwefelsäure und Kochsalzlösung (1/100) positiv, in Ko lösung (1/10) positiv, bei stärkerer Erhitzung aber stark negativ.

Ebenso ist ein heisser Platindraht gegen einen zugleich eing ten kalten: positiv in Schwefelsäure, Salpetersäure, Ammoniak, l

---

[1]) Nobili, Schweigg. Journ. 53, p. 273, 1828*. — [2]) Walker, Pogg. 4 p. 327, 1825*.

von schwefelsaurer Magnesia, Zinnchlorür, Zinnchlorid, Kupferchlorid, Eisenchlorid, salpetersaurem Quecksilberoxyd, schwefelsaurem Eisenoxyd, Salmiak, Jodkalium; negativ in Chlorwasserstoffsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Kali, kohlensaurem Kali, kohlensaurem Natron, schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Silberoxyd, chlorsaurem Kali, Wasser, Wasser mit sehr geringen Mengen Schwefelsäure, Salpetersäure, Manganchlorür, Chlorbarium, Quecksilberchlorid, Eisenchlorür, schwefelsaurem Eisenoxydul, Blutlaugensalz [1]).

In gleicher Weise erhielt Faraday [2]) folgende Resultate, als er ein 405
Uförmiges Rohr mit einer Flüssigkeit füllte, die Flüssigkeit in dem einen Schenkel erwärmte, und nun in beide Schenkel zwei mit den Enden der Galvanometerdrähte verbundene Metalldrähte von gleichem Stoff einsenkte:

Flüssigkeit	Metall	Der heisse Draht ist
Starke Kalilauge	Platin, Gold	+
	Silber	+ (schwach)
Verdünnte Kalilauge . .	Eisen, Kupfer, Zinn, Zink, Cadmium	+
Schwefelsäure	Cadmium	+
Verdünnte Schwefelsäure	Eisen, Zinn, Blei	+
	Kupfer, Zink, Cadmium . .	erst +, dann schw. —
Starke Salpetersäure . .	Blei	+
	Platin	—
Verdünnte Salpetersäure . (mit 50 Vol. Wasser)	Silber, Kupfer, Zink . . .	+, sehr schwach
	Eisen	+, stark
	Platin, Gold, Palladium . .	0
Chlorwasserstoffsäure . . (mit 29 Vol. Wasser)	Platin	—, schwach.
	Eisen, Kupfer, Zinn, Blei, Zink, Cadmium	+
Schwefelkalium	Zink, Cadmium	erst 0, dann —
	Zinn, Blei	+
	Platin	—
Verdünnte Lösung von Schwefelkalium . . . . (18 Vol. Wasser)	Eisen, Kupfer, Silber . . .	+

[1]) Henrici, Pogg. Ann. 79, p. 171 u. 473, 1850*. — [2]) Faraday, Exp. Res. Ser. 17, §. 1932 bis 1952, 1840*

406 Nach Gore[1]) würden sich heisse Platinplatten beim Einsenken in alkalische Lösungen, selbst in sehr verdünnte, die z. B. nur $^1/_{189500}$ Kali enthalten, positiv, in saure, selbst auch in Wasser mit $^1/_{142480}$ Salpetersäure, negativ gegen kalte Platinplatten verhalten, wobei sich indess einige Ausnahmen bei Anwendung von Königswasser, verdünnter Blausäure und saurem weinsaurem Natron zeigen. — In neutralen Lösungen waren die Ströme sehr schwach.

Nach demselben Physiker[2]) wird von zwei Kupferplatten die heissere, etwa in absteigender Stärke, positiv in: CrO_3, K_2CO_3, KCy, HCl, $CuCl_2$, $MnCl_2$, Cr_2Cl_6, KCl, NH_4Cl, $SrCl_2$, $KHCO_3$, $NaCl$, KNO_3, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $Na\bar{A}c$, Na_3PO_4, $Sr(NO_3)_2$, Na_2CO_3, $K_2Cr_2O_7$, $CoCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, Na_3PO_4, $MgSO_4$, NaB_4O_7, $KClO_3$, $K_6Fe_2Cy_{12}$, H_3PO_4, $Zn\bar{A}c$, HCy, NH_3, B_2O_3; negativ in HNO_3, $Cu(ClO_3)_2$, $HClO_3$, H_2SiFl_6, H_2SO_4, $KHSO_4$, HBr, NH_4NO_3, $Pb(NO_3)_2$, HJO_3, $CuSO_4$, Oxalsäure, $KCr(SO_4)_2$, Weinsäure, Essigsäure, Citronensäure. In $ZnSO_4$, Na_2SO_4, KBr, KJ, NaJ, $NaNO_3$ wird mit zunehmender Concentration die heisse Kupferplatte positiv, in $CuCl_2$ negativ. Meist wächst der Strom mit der Concentration.

Aehnlich verhalten sich Gold und Palladium, resp. die übrigen Metalle, welche von den Lösungen nicht angegriffen werden. Ausnahmen treten indess bei Lösungen von selenichter Säure, schwefelsaurem Nickel, salpetersaurem Silber, Chromalaun, schwefelsaurem Mangan, auch wohl bei schwefelsaurem Eisen, Kupfer u. s. f. ein. Wird die heisse Platte längere Zeit erwärmt, so steigt oft die Stromstärke, z. B. bei Palladium in saurer chromsaurer Kalilösung; Platin, Gold, Palladium in kohlensaurem Natron; Gold, Palladium in kohlensaurem Kali; Platin in Kalilauge u. s. f. Selten sinkt sie. Findet keine chemische Wirkung statt, so ist das Metall ohne Einfluss auf die Richtung, wenn auch nicht auf die Stärke der Ströme[4]). Dieselben sind also wesentlich durch die Natur der Flüssigkeit bedingt.

Bei Lösungen von Chromalaun, schwefelsaurem und salpetersaurem Nickel kehrt sich auch bei stärkerem Erwärmen die Stromesrichtung um, oder der Strom wird erst stärker, dann schwächer. So wächst z. B. bei Bromnickellösung der Strom beim Erhitzen der einen Platinplatte bis etwa 60° nahe proportional der Temperaturerhöhung, wobei die heisse Platte negativ ist, und nimmt dann ziemlich regelmässig wieder ab u. s. f.

407 Bei Anwendung zweier, durch einen Heber verbundener Gläser, in welchen Quecksilber mit einer Lösung übergossen war, ergab sich bei

---

[1]) Gore, Phil. Mag. [4] **13**, p. 1, 1857*. — [2]) Gore, Phil. Mag. [4] **43**, p. 54, 1872*; Proceed. Roy. Soc. **19**, p. 324, 1871*. — [3]) Gore, Proceed. Roy. Soc. **27**, p. 513, 1878*; Beibl. **2**, p. 617*. — [4]) Ob man berechtigt ist, daraus abzuleiten, dass die Ströme nur zwischen der an den Metallen condensirten dichteren Flüssigkeitsschicht und der übrigen Flüssigkeit entstehen (Hoorweg, Wied. Ann. **9**, p. 571, 1880*) mag dahingestellt bleiben. Der Grund dürfte gar derselbe sein wie bei den Strömen zwischen verschieden concentrirten Lösungen.



Verbindung des Quecksilbers mit dem Galvanometer durch isolirte Platindrähte und Erhitzen des einen Glases die folgende Reihenfolge der elektromotorischen Erregungen, indem je zwei Elemente in entgegengesetzter Stellung combinirt und das Ueberwiegen des einen constatirt wurde [1]). In den folgenden Combinationen ist je das kalte Quecksilber das positive Metall; die elektromotorischen Kräfte sind nach absteigender Stärke geordnet: $(NH_4)_2SO_4$, KNO_3, $(NH_4)_3PO_4$, Na_2SO_3 (50), Na_2CO_3, K_2CO_3, K_2SO_4, $Sr(NO_3)_2$, Na_3PO_4, $Na_2B_4O_7$, Na_2SeO_4, $Ba(NO_3)_2$, $NaNO_3$, $Na\overline{F}$ (100), $NH_4 + Na + HPO_4$ (50), $Na\overline{F}$ (50), $\overline{F}$, NH_4NO_3, Na_2SO_4, Na_2SO_3 (10), $NH_4 + Na + HPO_4$ (100), B_2O_3. In den folgenden der Reihe nach stärker wirkenden Combinationen ist das heisse Quecksilber positiv: Ammonalaun (50), KCy ($2^1/_2$), Ammonalaun (100), $Na_2S_2O_3$, KCy (5 bis 100). $\overline{F}$ bedeutet Ameisensäure, die Zahlen geben an, wie viel Gran Salz in 10 Unzen Wasser gelöst sind.

Die Reihenfolge ist also nicht allein durch das chemische Verhalten bedingt, sondern auch durch die Concentration. Umrühren vermehrt in einzelnen Fällen die Stromstärke und vermindert sie in anderen, was wohl einen Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit andeutet.

Werden die Lösungen vor dem Gebrauch gekocht, so ist gewöhnlich der Strom schwächer als ohne Kochen; selbst wenn zur Herstellung der Lösungen ausgekochtes Wasser gebraucht wird.

Bei Anwendung von Platinplatten anstatt des Quecksilbers erhielt Gore nahezu dieselbe Reihenfolge [2]).

Bei allen diesen Versuchen müssen viele Vorsichtsmaassregeln angewandt werden, welche nicht immer beachtet worden sind, da das ungleichzeitige Eintauchen, Ungleichheiten der Drähte, Bewegungen derselben schon allein Ströme hervorrufen können. Jedenfalls muss man mit den beiden, in die heisse und kalte Lösung eingetauchten Drähten wechseln, und die beide Male erhaltenen Resultate vergleichen. Die von Faraday beobachteten Umkehrungen des Stromes, z. B. bei Cadmium, Zink, Kupferdrähten in Schwefelsäure sind ausserdem durch störende Einflüsse, durch die schnellere Auflösung der Metalle in der heissen Säure und dadurch erfolgende Aenderung ihrer Zusammensetzung bedingt.

Auch bei Rüböl hat Hoorweg [3]) Thermoströme beobachtet. In einen 408
Trog voll Rüböl wurden durch Glasstreifen getrennt zwei Kupferplatten von 49 cm Oberfläche horizontal übereinander gelegt, auf deren obere ein Kupferring gelöthet war, in den heisses Oel von 200° gegossen werden konnte. Die Platten zeigten bei Verbindung mit dem Galvano-

---

[1]) Gore, Proc. Roy. Soc. 29, p. 472, 1879*; Beibl. 4, p. 481. — [2]) Gore, Proc. Roy. Soc. Lond. 31, p. 244, 1880*; Beibl. 5, p. 456*. Die quantitativen Angaben sind unter sich nicht vergleichbar, da je nach der Temperatur u. s. f. die Widerstände sich ändern, Polarisation auftritt u. s. f. — [3]) Hoorweg, Wied. Ann. 11, p. 145, 1880*.

meter einen Strom von der warmen zur kalten Platte durch das Oel an. Paraffin zeigte kaum Spuren eines Stromes.

Da das Rüböl stets Unreinigkeiten enthält und auch wohl selbst ein Elektrolyt ist, ist fraglich, ob diese Ströme nicht ganz analog den bei elektrolytischen Flüssigkeiten beobachteten sind. Event. könnte durch Strömungen (Convection) bei verschiedener Erregung des Rüböls durch die Platten bei verschiedenen Temperaturen der Strom vermittelt werden.

409 Als Pacinotti[1]) zwei ungelöthete kupferne Gefässe ineinander hängte, den Zwischenraum mit Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, den inneren Cylinder mit Wasser füllte, welches durch Dämpfe erwärmt wurde, und den äusseren durch ein Wasserbad auf constanter Temperatur erhielt, fand er nach der Ohm'schen Methode die elektromotorischen Kräfte des Elementes nahezu der Temperaturdifferenz proportional. Zinkgefässe mit Lösung von Zinkvitriol verhalten sich ebenso. Wird bei Anwendung von Lösung von salpetersaurem Zinkoxyd zwischen zwei Zinkgefässen das äussere Gefäss durch einen Ofen auf höhere Temperatur gebracht, das innere durch einen Wasserstrom kalt erhalten, so ist bei etwa 180° Temperaturdifferenz die elektromotorische Kraft der eines Daniell'schen Elementes gleich. Bei grösseren Temperaturdifferenzen nimmt sie wieder ab.

In Betreff der Versuche von Poggendorff, Lindig, Hankel Bleekrode vergl. Bd. I, §. 688 u. flgde.

410 Messende Versuche über die thermoelektrische Kraft beim Erwärmen der Contactstelle von Metallen und Lösungen, zunächst der die betreffenden Metalle enthaltenden Salze, sind von Bouty[2]) mittelst der Compensationsmethode von Poggendorff angestellt worden, wobei in die Brücke ein Lippmann'sches Elektrometer eingeschaltet war, welches noch die elektromotorische Kraft von $^1/_{10000}$ Daniell angab.

Der thermoelektrische Apparat bestand aus zwei durch einen capillaren Heber mit einander verbundenen Reagirgläsern, in welche Thermometer und bis auf ihre Endflächen lackirte Drähte von gleichem Stoff eingesetzt waren. Durch Wasserbäder wurden dieselben abgekühlt und erhitzt. Zuerst wurde die Potentialdifferenz bei gleicher Temperatur bestimmt, dann bei steigenden und sinkenden Temperaturen des einen Rohres, wobei bei jeder Temperatur die Constanz abgewartet wurde.

Beim Anfang der Temperaturänderung waren die Ströme zu vermeiden, welche durch Strömungen der Flüssigkeit und dadurch erfolgende Veränderungen der einander berührenden Oberflächen verursacht sind.

---

[1]) Pacinotti, Cimento 19, p. 234*; Fortschr. d. Phys. 1865, p. 410*.
[2]) Bouty, Compt. rend. 90, p. 917, 97, 1880*; Journ. de Phys. 9, p. 22[illegible] Beibl. 4, p. 679*.



Die elektromotorische Kraft von Kupfer in Kupfervitriollösung in lge des Umrührens betrug höchstens $^1/_{250}$ Daniell; die Polarisation war ıt Null, so dass man statt des Elektrometers auch ein Galvanometer tte anwenden können.

Bei der Temperaturdifferenz $t - t'$ der Contactstellen ist die thermo-ıktromotorische Kraft, bezogen auf die des Daniell'schen Elementes, rzustellen durch die Formel:

$$E = a + m(t - t'),$$

› m innerhalb weiter Grenzen von der Concentration unabhängig ist. ır Werth von m ist (unter 60°):

lektrode	Lösung	10^6 m	Mittel (10^6 m)	Elektrode	Lösung	10^6 m	Mittel (10^6 m)
. . .	$PtCl_4$ . . .	735	735		$FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4$	−24	
. . . .	$CuSO_4$ . .	688	696		$FeSO_4$	0	
	$Cu(NO_3)_2$.	704			$FeCl_2$	77	2
	$ZnCl_2$ . . .	696			$Fe\bar{A}$	87	
(amalg)	$ZnSO_4$ . .	696	710	Fe	$Fe\bar{T}$	−127	
	$Zn(NO_3)_2$.	692			$Fe_2(SO_4)_3$	−149	
	$Zn\bar{A}$ . . .	756			Eisenammonalaun .	−134	156
	$CdCl_2$ . . .	615			$Fe_2(NO_3)_6$	−169	
l. . . .	$CdSO_4$ . .	598	616		Fe_2Cl_6	−170	
	$Cd(NO_3)_2$.	634		Ag	$AgNO_3$	−165	202
g . . .	$Hg_2(NO_3)_2$	140	140		$AgCy + KCy$ . .	−240	
a . . .	$AuCl_3$ . . .	24	24		$NiCl_2$	−208	
				Ni	$Ni(NO_3)_2$	−234	214
					$NiSO_4$	−200	

Die Resultate bei den Silber- und Nickelsalzen sind nur mittlere 411
wischen 20 bis 40°. Das —Zeichen bedeutet, dass das kalte Metall ausser-alb sich positiv ladet, das erhitzte aber negativ, also elektropositiv ist. ie verschiedenen Salze eines Metalles geben demnach mit dem betreffen-ən Metall nahe gleiche thermoelektrische Kräfte; auch sind dieselben bei əm Kupfer und amalgamirten Zink nahe gleich. Die elektromotorische raft eines Elementes Cu | $CuSO_4$ | $Cu(NO_3)_2$ | Cu = 0,034 D ändert ch nach dem Obigen, ebenso wie die des Daniell'schen Elementes nach oggendorff, beim Erwärmen kaum.

Bei den Eisenoxydsalzen ist die Kraft negativ und ziemlich gross, ei den Oxydulsalzen fast Null. Gemische zeigen mittlere Werthe. Nach em Erkalten wird die elektromotorische Kraft der Elemente mit Eisen-

oxydsalzen nahe die frühere, so dass sie beim Erwärmen nicht von Reduction der Salze herrührt.

In verschiedene Salzlösungen eingesenkte Platindrähte geben folg Werthe für $10^6 m$:

$CuSO_4$	— 743	$FeCl_2$	197
$Cu(NO_3)_2$	1665	$Fe_2(SO_4)_3$	986
$CuCl_2$	1488	Fe_2Cl_6	984
$CdSO_4$	139	$Fe_2(\bar{A})_6$	1829
$Cd(NO_3)_2$	382	$NiSO_4$	456
$CdCl_2$	—1013	$NiCl_2$	469
$FeSO_4$	902	$Ni\bar{A}_2$	543

12 Noch complicirter stellen sich die Erscheinungen, wenn die Drä welche in verschieden warme Theile der Lösung getaucht werden, a verschiedenem Metall bestehen.

Bei den Versuchen von Faraday[1]) ergab sich:

Flüssigkeit	Metalle	Das heisse Metall
Kali	Zinn und Blei . .	Zinn sehr stark +, Blei stark +
	Zinn u. Cadmium	Zinn ebenso, Cadmium stark +
	Zinn und Eisen .	Eisen stark +, Zinn sehr stark +
Verdünnte Schwefelsäure	Blei und Eisen .	Eisen schwach +, Blei sehr stark +
Verdünnte Salpetersäure	Zinn und Eisen Blei und Eisen	Das heisse Metall stets +
Schwefelkalium . . .	Cadmium u. Zink Zinn und Zink	Das kalte Metall —
	Zinn und Blei . . Zink und Blei . . Silber und Blei .	Zinn, Zink, Silber schwach +, Blei stark —

13 Geschmolzene Salze können auch hier die Stelle der flüssigen Lei vertreten.

Schmilzt man an einen Platindraht vor dem Löthrohr eine Ku von kohlensaurem Natron, Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorstronti

1) Faraday, Exp. Res. Ser. 17, §. 1960 ff. 1840*.

Jodkalium, Borax, Borsäure u. s. f. an, und taucht in die Kugel einen kalten Platindraht, so zeigt ein mit beiden Drähten verbundenes Galvanometer einen Strom, welcher durch das geschmolzene Salz vom heissen zum kalten Drahte geht. Aehnlich verhalten sich Drähte von Palladium und Kupfer, welche in die an den Platindraht angeschmolzene Salzkugel eingetaucht werden. Ein Eisendraht giebt in der Reductionsflamme des Löthrohrs Ströme durch das Salz vom Platin zum Eisen. Wird aber der Eisendraht im Salz oxydirt, so kehrt sich die Stromesrichtung um. — Andrews[1]) hat durch Aneinanderreihen mehrerer solcher Elemente die Wirkung verstärkt. — Um stärkere Ströme zu erhalten, kann man auch die Salze in einem Platinlöffel schmelzen, welcher mit dem Galvanometer verbunden ist, und dann in das geschmolzene Salz einen mit dem anderen Ende des Galvanometerdrahtes verbundenen Platindraht eintauchen. — Füllt man den Platinlöffel mit Soda, erwärmt ihn bis zum Schmelzen des Salzes, senkt einen Platindraht hinein und erwärmt nach völligem Erkalten allmählich, so erhält man schon vor dem Schmelzen zuerst einen Strom vom Löffel zum Draht durch das Salz. Schmilzt das Salz am Löffel, so kehrt sich der Strom um. Ist die ganze Salzmasse geschmolzen, so geht der Strom wieder vom heisseren Löffel zum Draht.

Ein mit einer dünnen Glasschicht überzogener Platindraht, der an derselben mit einem heisseren Draht berührt wird, zeigt einen Strom vom kalten Draht durch das Glas zum heissen. Ist die Glasschicht dicker, so geht der Strom zuerst vom heissen zum kalten Draht und dann umgekehrt[2]).

Hankel[3]) hat hierüber eine grössere Reihe von Versuchen an- 414
gestellt. Die Salze (Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium, Jodkalium, borsaures Natron, kohlensaures Kali und Natron und ein Gemisch beider, pyro- und metaphosphorsaures Natron, schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kali-Natron, schwefelsaures Kupferoxyd-Kali, saures chromsaures Kali, chlorsaures Kali, salpetersaures Kali, salpetersaures Natron und Ammoniak) wurden in einem Platintiegel geschmolzen, und von oben her ein Platin-, Gold- oder Silberdraht in die geschmolzene Masse eingetaucht, welche man sodann erkalten liess. Der Tiegel stand in einem Platingeflecht, welches mit dem einen Ende des Drahtes des Galvanometers verbunden war; der eingesenkte Draht war mit dem anderen Ende desselben verbunden. Auch konnte man den Tiegel oder den Draht mit einem Elektroskop verbinden und bei Ableitung des nicht mit demselben verbundenen Theiles ihre freien Elektricitäten beobachten.

---

[1]) Andrews, Phil. Mag. [3] 10, p. 433, 1837*; Pogg. Ann. 41, p. 164*; Bött-, Pogg. Ann. 50, p. 58, 1840*. — [2]) Andrews, l. c. — [3]) Hankel, Pogg. . 103, p. 612, 1858*; Abh. d. k. Sächs. Ges. d. Wiss. 6, p. 225*. — Die An-, dass beim Frieren von Wasser in einer Leydener Flasche bei — 24⁰ sich elbe positiv, beim Schmelzen aber negativ ladet (vgl. Grotthus, Gehler's . Lexicon, Cap. Elektricität p. 203*; Schweigg. Journ. 9, p. 221*), ist sehr icher, da sonst beim Erstarren keine Elektricitätserregungen eintreten.

Wird die im Tiegel erstarrte Salzmasse langsam erwärmt, bei eintretender Leitung ein Strom von dem heisseren Tiegel d Salzmasse zu dem noch kalten Draht. Schmilzt die Salzmasse Tiegelwänden, so entsteht eine neue elektromotorische Erregung, einen Strom vom Draht zum Tiegel veranlasst, und dieser Strom hirt sich von dem ersten. Ist die Salzmasse ganz geschmolzen, der Strom wieder vom Tiegel zum Draht, welcher letztere kälter (ausser beim schwefelsauren Kupferoxydkali). Löscht man die erwä Lampe, so gestalten sich die Erscheinungen genau umgekehrt, Tiegel schneller erkaltet als der Draht.

Ein Gemenge von gleichen Aequivalenten kohlensauren Kal Natrons bildet nach dem Erstarren eine graue glasige Masse, welch her weiss und k... und bei dieser Umwandlung der tur einen Strom ... Draht verursacht.

Lösen sich ... Salze, z. B. Borax, nach dem ren vom Tiegel ... Strom vom Draht zum Tiege sich die Salzm... wieder an den Tiegel, so entst Strom in gleich... wahrscheinlich eine Folge der plötz Abkühlung des ... die ihn berührende kältere masse ist.

415 Wird ein Silberstreifen ... geschmolzenes Chlor- oder Jodsil senkt, so bilden sich auf ihm Silberkrystalle; ebenso Kupferkrysta einem Kupferstreifen in Kupferchlorid.

Die Ursache der Abscheidung ist die ungleiche Temperatur d tallstreifens an verschiedenen Stellen und die entsprechende Entwic von Thermoströmen. Man kann dies nachweisen, wenn man z. mit dem Galvanometer verbundene Silberstäbe in verschieden heis len des geschmolzenen Chlorsilbers senkt. Es entsteht ein Strom, welchem das Silber auf dem kälteren in Krystallen abgeschieden der heissere Stab bleibt blank [1]).

IV. Thermoströme zwischen nichtmetallische Flüssigkeiten.

416 Wie zwischen heterogenen Metallen und zwischen Metallen un trolyten, zeigen sich auch Ströme beim Erwärmen der B rungsstelle zweier Elektrolyte; jedoch ist auch hier sch entscheiden, ob diese Ströme wirklich Thermoströme sind, oder auf der Aenderung des chemischen Verhaltens der sich berührende per bei höheren Temperaturen beruhen.

[1]) Gladstone und Tribe, Phil. Mag. [5] 11, p. 508, 1881*.

Die Thermoströme zwischen Flüssigkeiten hat Nobili[1] zuerst in ;ender Weise nachgewiesen. In zwei mit Salz- oder Salpeterlösung üllte Tassen tauchten Platinplatten, welche mit dem Galvanometer ımunicirten. In die Tassen waren die einen Enden von Baumwoll- ñten eingetaucht, welche mit derselben Lösung getränkt waren. Die .eren Enden der Dochte waren um die einen Enden zweier Cylinder plastischem Thon von 2 bis 3 Zoll Länge und 3 bis 4 Linien Durch- ısser gewickelt. Die Thoncylinder wurden befeuchtet und sodann wurde freie Ende des einen zu einer Spitze ausgezogen; letztere bis zum hglühen in einer Lampe erhitzt und in das freie Ende des anderen ›en Cylinders eingedrückt. Es entstand ein Strom, der durch die Be- rungsstelle vom heissem zum kalten Thoncylinder floss. Oder es de der eine Cylinder erst getrocknet, dann auf der Länge von 1 bis oll erhitzt und ganz in den anderen Cylinder eingedrückt. Wegen geringeren Widerstandes war jetzt die Intensität des entstehenden ›mes grösser. Cylinder von Kalk und Baryt gaben weniger deut- e Wirkungen, wohl wegen der geringeren Kraft, mit welcher sie das ;esogene Wasser festhalten.

Auch E. Becquerel[2]) hat Versuche hierüber angestellt. Die Flüssig- en befanden sich in dreifach Uförmigen Röhren, in deren mittlerer gung sie einander berührten und wo sie erwärmt wurden. In die ıeren Schenkel waren die Metallelektroden eingesetzt, welche mit Galvanometer verbunden waren. Zwischen Lösungen von Kupfer- iol und verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Salzsäure und alkali- ır Kochsalzlösung, concentrirter Salpetersäure und verdünnter Kali- ;e, Lösungen von schwefelsaurem Cadmium und Salmiak, in welche ınelektroden tauchten, ging der Strom vor dem Erwärmen von der tgenannten zur erstgenannten Lösung durch die Contactstelle und hs beim Erwärmen. Beim Erwärmen der Contactstelle von Lösungen schwefelsaurem Kali und Fünffach-Schwefelkalium ergab sich keine he Vermehrung der Stromintensität.

Mit dem Fig. 104 (a. f. S.) abgebildeten Apparate (vgl. Thl. I, §. 656) 417
Wild[3]) die thermoelektrische Erregung beim Erwärmen der einen ührungsstelle zweier Lösungen untersucht, indem er die eine der Glas- ren des Apparates an der Trennungsfläche der Flüssigkeitsschichten einer Blechkapsel umgab, durch welche Wasserdampf geleitet wurde. andere Contactstelle hatte die Zimmertemperatur.

Beide Röhren wurden unten z. B. durch Zinkkappen geschlossen, und n Zinkvitriollösung und darüber Lösung von schwefelsaurer Magne- hineingegossen. Beim Erhitzen der einen Berührungsstelle entstand

[1]) Nobili, Schweigg. Journ. 53, p. 271, 1828*. — [2]) E. Becquerel, Ann. him. et de Phys. [4] 8, p. 392, 1866*. — [3]) Wild, Pogg. Ann. 103, p. 353, *.

in dem mit den Zinkkappen verbundenen Galvanometer eine A
die einen Thermostrom durch die erwärmte Contactstelle von der
sauren Magnesia zum Zinkvitriol angı

Fig. 104.

A

Das Aufsteigen der erwärmten
oder ihre Mischung konnte den hie
stehenden Strom nicht veranlasst habe
beiden Flüssigkeiten und ihre Misch
Spannungsreihe gehorchen. Auch ein
mung der Contactstelle der Metallkaı
den Lösungen wurde sorgfältig durc
bung derselben mit kaltem Wasser ver
So ist also der Strom nur durch die Er
... ntactstelle der Lösungen beding
die elektromotorische Kraft diese
sen, wurden 5, 10, 15 oder
ɪiner Thermosäule aus Kupfer- ı
ähten in den Schliessungskreis
den Flüssigkeiten ... ılvanometers so eingeschaltet, d
allmählichen Erv ... mokette in einem in Oel erhitzt
bade ihr Strom ... chen den Flüssigkeiten gerade
Man hatte sich überze ... die Intensität der Ströme der
säule der Temperaturdifferenz ... rer Löthstellen proportional w
elektromotorische Kraft eines Kupfer-Neusilberelements wurde gl
gesetzt (vergl. §. 317). Dabei ergaben sich folgende Resultate:

1) Annähernd ist die elektrische Erregung beim Erwär
einen Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten der Temperaturdiffe
Berührungsstellen proportional.

2) Eine concentrirte und eine verdünnte Lösung geben bein
men der Contactstelle einen schwachen Thermostrom, der von
dünnten zur concentrirten Lösung durch die Contactstelle fliess
der verdünnten Lösung kann auch Wasser angewendet werden. I
moelektromotorische Kraft war:

$$ZnSO_4\ (1{,}20)\ |\ ZnSO_4\ (1{,}05) = 0{,}82.$$

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die specifischen Gewi
Lösungen. — Mit dem Unterschied der Verdünnung wächst die
motorische Kraft.

3) Die Elektrolyte, welche unter sich dem Spannungsges
horchen, folgen demselben auch bei höheren Temperaturen, ode
dem Gesetze der thermoelektrischen Reihe.

Die thermoelektromotorischen Kräfte gegen eine Lösung vo
felsaurem Kupferoxyd (1,10) sind dabei für die Lösungen der
sauren Salze bei gleichen Temperaturdifferenzen (etwa 40°):



SO_4 (1,07)	5,72 ± 0,07	$NiSO_4$ (1,04)	2,59 ± 0,26
SO_4 (1,05)	4,22 ± 0,35	$FeSO_4$ (1,09)	1,88 ± 0,05
SO_4 (1,09)	3,61 ± 0,16	$ZnSO_4$ (1,20)	1,54 ± 0,13
SO_4 (1,07)	2,63 ± 0,03		

Die Ströme gehen stets durch die erwärmte Berührungsstelle von genannten Salzlösungen zur Kupferlösung. Die Reihe der Salze entcht hier nahezu der ihrer Metalle in der gewöhnlichen Spannungsreihe.

4) Diejenigen Elektrolyte, welche unter sich nicht der Spannungse angehören, folgen auch nicht der thermoelektrischen Reihe.

Die thermoelektromotorische Kraft ist z. B.:

$$H_2SO_4\ (1,05)\ |\ ZnSO_4\ (1,20) = 23,2$$
$$H_2SO_4\ (1,05)\ |\ CuSO_4\ (1,10) = 24,1$$

Differenz beider Werthe ist 0,9, während sie, wenn die Schwefelsäure Spannungsreihe angehörte, gleich 1,54 sein sollte.

Wild sieht die auf diese Weise erhaltenen Ströme als reine Thermome an, analog denen, welche beim Erwärmen der Löthstelle zweier alle entstehen. Wenn auch bei gleicher Temperatur die chemischen iehungen sehr wenig auf einander wirkender Salze A, B, C, welche der Krystallisation die Bildung gemischter Krystalle veranlassen, die die mittleren Eigenschaften der vereinten Salze besitzen, in einer hen Beziehung stehen können, dass die chemischen und elektrischen erenzen derselben A | B + B | C = A | C sind, so wäre es doch mög-, dass bei der höheren Temperatur t der Berührungsstelle von A und lie Differenz A_t | B_t einen anderen Werth annimmt, und so die verntlichen Thermoströme auf einem nicht gleichmässig veränderten mischen Verhalten der zusammengebrachten Salzlösungen zu einander, p. der Salze zum Lösungsmittel beruhen. Zwischen Salzlösungen, die on bei gewöhnlicher Temperatur dem Spannungsgesetz nicht folgen, n dies noch viel mehr der Fall sein.

Zweites Capitel.

Thermische und mechanische Wirkungen des elel
Stromes.

---

418 Aendert si der Elektricität in einem Kör
wird dabei ein welche der Aenderung des Po
der Elektricität ch ist. Wird keine andere W
ausgeübt, so setz n eine entsprechende Wärmeme
Derartige Ae theilung der Elektricität finde
statt, wenn ein mit Elektricität geladener Körper durch eine Leitu
laden oder mit einem zweiten, nicht elektrischen oder zu einem
Potentialniveau geladenen Körper verbunden wird, als auch, we
dauernde Bewegung der Elektricität in einem Leiter durch eine
wirkende Elektricitätsquelle, wie in dem galvanischen Strom, erzeu

I. Thermische und mechanische Wirkungen bei Entladung der Batterie.

419 Wir betrachten zuerst die bei Entladung eines mit einer besti
Elektricitätsmenge geladenen Körpers, einer Leydener Batterie, er
Wärmemengen.

Die ersten Messungen hierüber hat im Jahre 1826 Snow H
mittelst seines Luftthermometers angestellt.

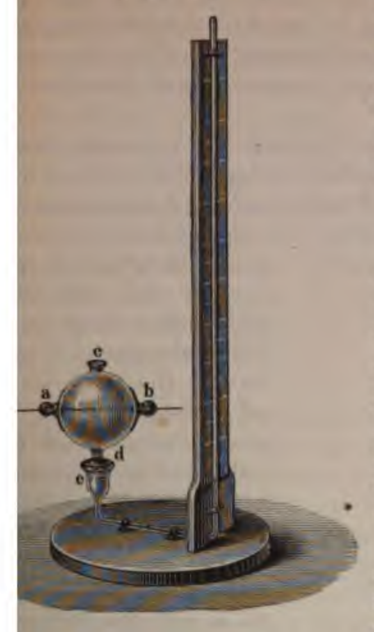
Eine dreifach, bei *a*, *b* und *c*, tubulirte Glaskugel (Fig. 105)
(8 cm) Durchmesser ist auf einen Glascylinder *e* gekittet, welch
einer Uförmigen $^1/_{10}{}''$ weiten Glasröhre communicirt, die an eine
calen Scala in die Höhe läuft. Der untere Theil der Glasröhre

---

1) Snow Harris, Phil. Trans. 157, p. 18, 1827*.

re Theil des Cylinders c werden mit gefärbtem Weingeist gefüllt. 1 bei c trägt die Kugel eine kleine luftdichte Klappe, bei a und b durchbohrte Messingfassungen, durch welche der zu untersuchende Draht gezogen und worin er durch Holzkeile befestigt wird. Ueber die Fassungen werden luftdicht schliessende Messingkugeln geschraubt, die mit den Leitungsdrähten verbunden werden.

Fig. 105.



Die innere Belegung einer Batterie von fünf Flaschen von je 5 Quadratfuss Belegungsfläche war mit einer Metallkugel verbunden, welcher eine andere in bestimmter Entfernung gegenüberstand, die durch Leitungsdrähte unter Einschaltung des Drahtes im Luftthermometer mit der äusseren Belegung verbunden war. 420

Unter sonst gleichen Verhältnissen war die bei der Entladung am Steigen der Flüssigkeitssäule im verticalen Schenkel der Glasröhre geene Erwärmung des Drahtes im Luftthermometer von der Gestalt s Querschnittes unabhängig, mochte er cylindrisch oder flachgewalzt in vier dünnere Drähte getheilt sein.

Die Erwärmungen betrugen bei gleich dicken Drähten (von $^1/_{40}$ $/_{80}$ Zoll Durchmesser) von Kupfer und Silber 6, Gold 9, Zink 18, n und Eisen 30, Zinn 36, Blei 72, Messing 18; 1 Gold 1 Kupfer 3 Gold 1 Kupfer 25, 1 Gold 3 Kupfer 15 u. s. f. Bei den Legirunist also die Erwärmung häufig grösser, als bei jedem ihrer Bestande, woraus Harris bereits schloss, dass die Legirungen oft schlecheiten, als letztere.

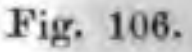
Bei anderen Versuchen wurde bei gleicher Anordnung der Apparate 421 ussere Belegung der geladenen Flasche entweder isolirt gelassen oder Erde abgeleitet oder mit dem negativen Conductor der Elektrisirhine verbunden. Bei unverändertem Abstand der Kugeln trat die dung in allen Fällen bei einer gleichen Anzahl der Umdrehunder Scheibe ein und war die Erwärmung der Luftthermometer die he.

Wurde eine Flasche von 5 Quadratfuss Oberfläche in demselben Ap: bei 0,2 Zoll Abstand der Kugeln allmählich stärker geladen, so

rat die Entladung bei $2^1/_2$ Umdrehungen der Scheibe ein; die Erwärmung des Luftthermometers betrug $4^1/_2$ Scalentheile. Wurde nach völiger Entladung der Flasche die Entfernung der Kugeln auf 0,4 resp. 0,6 Zoll vergrössert, so bedurfte es zur Entladung resp. 5 oder 7 bis 8 Umdrehungen, wobei die Erwärmung 18 und 40 Scalentheile ausmachte.

Die Wirkungen der „elektrischen Explosion“ [1]) auf den Draht, resp. die **Erwärmungen** sind also cet. par. **proportional dem Quadrat der Elektricitätsmenge.**

Bei ferneren Versuchen wurde die Zahl der neben einander verbundenen Flaschen vermehrt und die Entladung des Luftthermometers vermittelst eines Fallapparates bewirkt. Derselbe bestand aus einer auf einen Glasstab aufgesteckten Metallkugel *a* (Fig. 106), über welcher sich eine an einem Metallstab in einer Fassung auf und ab zu schiebende, vertical darüber befindliche zweite Kugel *b* befand. Die die zweite Kugel tragende Fassung war gleichfalls auf einen Glasstab befestigt. Ein in ein Loch in dem Metallstab eingreifender spitzer Draht konnte durch einen Glasgriff zurückgezogen und so die Kugel zum Fallen gebracht werden. Die untere Kugel und die Fassung der oberen waren in den Entladungskreis eingefügt. Mit der isolirten äusseren Belegung der Batterie war eine Lane'sche Maassflasche verbunden. Bei gleicher Ladung, resp. bei gleicher Zahl der Umdrehungen der Scheibe der ladenden Elektrisirmaschine nahm die Erwärmung w mit der Zahl n der Flaschen ab, so war z. B. $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ und entsprechend $w = 16, 11, 9, 7, 5, 3$. Wurde die Elektricitätsmenge, resp. die Zahl z den Umdrehungen der Scheibe proportional der Zahl n der Flaschen vermehrt, so wuchs damit die Erwärmung. War z. B. $n = {}^1/_2 z = 1, 2, 3, 4, 5$, so betrug w 11, 26, 50, 73, 85. Indess gelang es **Snow Harris** noch nicht, hierbei die richtige Beziehung zwischen der Oberfläche der Batterie und der Erwärmung des Luftthermometers aufzufinden [2]).


Fig. 106.



[1]) Snow Harris, Transact. Plymouth Institution 1830, p. 45 u. ff. — [2]) Andere Resultate von Snow Harris sind entschieden unrichtig, so z. B.

Bei noch anderen Versuchen [1]) wurde die Ladung in freilich ungenügender Weise gemessen, indem zwischen die innere Belegung der Batterie und den Conductor der ladenden Elektrisirmaschine die Maassflasche eingeschaltet war. Auf die mit der inneren Belegung verbundene untere Kugel des in den Schliessungskreis eingefügten Entladungsapparates wurde eine dünne Glasplatte gelegt, welche beim Hinabfallen der oberen, mit der äusseren Belegung verbundenen Kugel zertrümmert wurde. Dadurch trat die Entladung plötzlich ein. 422

Wurden in den Schliessungskreis verschieden lange Drähte eingefügt (300 bis 900 Fuss lange Kupferdrähte), so nahm bei gleichen Elektricitätsmengen die Erwärmung des Drahtes im Thermometer proportional dieser Länge ab; bei kürzeren Drähten zeigte sich diese Proportionalität nicht mehr, offenbar weil der Widerstand der übrigen Leitung gegen den ihrigen nicht mehr als verschwindend anzusehen war. — Bei Einschaltung von sehr schlecht leitenden Wasserstrecken wurde die Erwärmung sehr klein.

Vollständiger ist die Abhängigkeit der Erwärmung von dem Quadrat der Elektricitätsmenge und dem Widerstand geprüft, so wie die falsche Angabe von Snow Harris in Betreff des Einflusses der Oberfläche der Batterie von P. Riess richtig gestellt worden. Zugleich wurden die Gesetze der Erwärmung im Schliessungskreise mit dem Gesammtwiderstand desselben und seiner Theile in nähere Beziehung gebracht. Riess [2]) bediente sich dazu eines von ihm verbesserten Luftthermometers, dessen Construction mit ganz geringen Abänderungen die folgende ist: 423

An eine dreifach tubulirte Glaskugel, Fig. 107 (a. f. S.), von etwa 8 bis 10 cm Durchmesser ist unten eine möglichst cylindrische Glasröhre von etwa 45 cm Länge und etwa 0,9 bis 1 mm innerem Durchmesser angeschmolzen und mit derselben durch eine Holzfassung auf einem Brett befestigt, welches sich auf einem anderen mittelst eines Charniers und eines Gradbogens mit Klemmschraube in geneigte Stellung bringen lässt. Die Glasröhre endet in ein kleines cylindrisches Gefäss von etwa 12 bis 15 mm Weite und 5 cm Höhe. Die der Glasröhre abgewendete Oeffnung der Kugel hat einen Hals, in den ein Loch von der Seite gebohrt ist. In denselben ist ein Glasstöpsel luftdicht eingeschliffen, der eine vom Inneren der Kugel

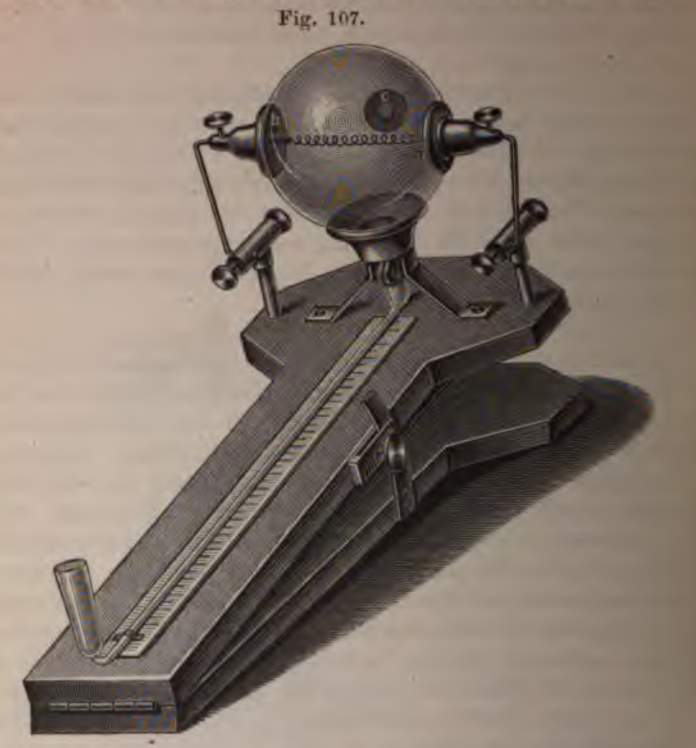
---

dass cet. par. die Erwärmungen sich wie 18 : 12 verhielten, als einmal die gleiche Elektricitätsmenge auf einer grossen Fläche von 5 Quadratfuss, dann auf zwei neben einander verbundenen halb so grossen ausgebreitet war (l. c. p. 66, Exp. 18 und 20), und dass bei gleicher Elektricitätsmenge die Erwärmung bei Flaschen von $2\frac{1}{2}$ und 5 Quadratzoll Oberfläche die gleiche ist (Exp. 17, 18) u. s. f. Hiernach behauptet Snow Harris an einem anderen Ort (Phil. Trans. 1834, p. 225) fälschlich, dass die Grösse und Gestalt der Oberfläche, sowie die Dicke des Glases der Batterie bei gleicher Elektricitätsmenge keinen Einfluss auf die Erwärmung der Drähte im Luftthermometer haben soll.

[1]) Snow Harris, Phil. Trans. p. 227, 124, 1834*. — [2]) Riess, Pogg. Ann. **40**, p. 335, 1837*; **43**, p. 49, 1838*; Doves Repert. **6**, p. 307, 1842*.

nach der Seite gehende Durchbohrung besitzt, so dass, je nachdem man ihn dreht, die Luft in der Kugel durch das Loch in dem Halse mit der äusseren Luft communicirt oder von ihr abgeschlossen ist [1]). Auf die um 90° von dieser Oeffnung entfernten Oeffnungen in der horizontalen Queraxe der Kugel sind Messinghülsen aufgesetzt, welche durch Ueberfang-

Fig. 107.



schrauben mit Lederscheiben luftdicht geschlossen werden können. In dieselben passen prismatische Metallstücke, welche auf den dem Inneren der Kugel zugekehrten Seiten Kegelklemmen zur Aufnahme des in der Kugel auszuspannenden Drahtes tragen. Auf der anderen Seite enden sie in Schrauben, auf welche Metallplatten geschraubt werden können, die den Durchgang der Metallprismen durch die Hülsen hindern. Zum Einsetzen des Drahtes wird die Metallplatte des einen Prismas entfernt und dafür ein Draht angeschraubt, welcher durch die beiden Fassungen des Luftthermometers hindurchgeführt wird, bis die beiden Metallprismen mit dem Draht in richtiger Stellung sind. Dann wird der Draht abgeschraubt, durch die Metallplatte ersetzt und der Apparat durch Ueberschrauben der Ueberfangsschrauben geschlossen. Ueber die Kugel wird ein

---

[1]) Riess verwendet hierfür eine Messingfassung mit eingeschliffenem Stöpsel.



mit Stanniol beklebter Pappkasten zur Abhaltung äusserer Wärmeeinflüsse gedeckt. Neben der Glasröhre ist eine Scala angebracht.

Das an die Glasröhre angeblasene Gefäss wird mit Wasser oder Alkohol oder einer Mischung beider mit Cochenillelösung so weit gefüllt, dass bei einer Neigung der Röhre von etwa 6 bis 7° gegen den Horizont die Flüssigkeit in derselben sich bis in die Nähe der Glaskugel erhebt.

Verbindet man die Fassungen an den Enden des Drahtes in der Glaskugel mittelst der an ihnen angebrachten Klemmschrauben mit der äusseren Belegung einer Batterie und irgend einer Leitung, die zu dem Auslader führt, und lässt letzteren mit der inneren Belegung der Batterie in Verbindung treten, so erwärmt sich der Draht in der Glaskugel, er giebt seine Wärme an die Luft derselben ab, und die Flüssigkeitssäule in der Glasröhre sinkt bis zu einem bestimmten Scalentheil, der notirt wird. Nachher steigt sie bei der Ableitung der Kugel wieder allmählich. 424

Nach jedem Versuch kann man durch Drehen des Glasstöpsels an der Kugel den Druck darin mit dem Atmosphärendruck ausgleichen.

Wir nehmen an, dass während des Versuchs die durch den erhitzten Draht erwärmte Luft des Thermometers weder an seine Glashülle noch an die sonstige Umgebung Wärme abgegeben hat [1]). 425

Es sei der Druck der Luft in Quecksilberhöhe beim Abschluss der Kugel gleich p_0, ihre Temperatur t_0, ihr Volumen darin, bezogen auf das Volumen eines Scalentheils der Röhre als Einheit gleich v_0, die Senkung der Flüssigkeit in der Röhre nach der Entladung δ, das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit gegen Quecksilber gleich n, die Neigung der Röhre gegen die verticale gleich φ. Ist dann das Volumen, der Druck und die Temperatur der Luft nach der Entladung v_1, p_1 und t_1, der Ausdehnungscoefficient der Luft α, so ist:

$$p_1 v_1 = p_0 v_0 [1 + \alpha (t_1 - t_0)].$$

Da aber:

$$p_1 = p_0 + \delta n \cos\varphi \text{ und } v_1 = v_0 + \delta$$

ist, so folgt:

$$\delta^2 n \cos\varphi + (p_0 + n v_0 \cos\varphi)\, \delta = \alpha p_0 v_0 (t_1 - t_0).$$

Vernachlässigt man, da v_0 einen sehr grossen Werth hat, das Glied mit δ^2, so wird:

$$\delta = \frac{\alpha p_0 v_0}{p_0 + n v_0 \cos\varphi} (t_1 - t_0) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 1)$$

Unter obiger Voraussetzung ist also die Temperaturerhöhung der Luft im Thermometer dem Sinken der Flüssigkeitssäule im Rohre proportional.

---

[1]) S. Riess, Pogg. Ann. **40**, p. 335, 1837*; **43**, p. 49, 1838*; Reibungselektr. **1**, p. 390*.

Ist γ das Gewicht der einen Scalentheil der Röhre erfüllenden Luft i 0^0 und 760 mm Druck, so ist das Gewicht der Luft in der Kugel

$$g = \frac{v_0}{1 + \alpha t_0} \frac{p_0}{760} \gamma.$$

Ist ferner die Temperatur des Drahtes unmittelbar nach der Entdung gleich T, sein Gewicht G, seine specifische Wärme s, ist die specfische Wärme der Luft gleich σ und nimmt man an, dass der Draht ährend des Versuches die ganze durch die Entladung in ihm erzeugte ärme an die Luft des Thermometers abgegeben hat, so ist

$$G(T - t_1)s = g(t_1 - t_0)\sigma \text{ oder } T - t_0 = \frac{g\sigma + Gs}{Gs}(t_1 - t_0).$$

Beim Einführen des Werthes für $t_1 - t_0$ aus Gleichung 1) folgt die 1 Draht erzeugte Wärmemenge:

$$V = Gs(T - t_0) = Gs\frac{\delta}{\alpha}\left(\frac{1}{v_0} + \frac{n}{p_0}\cos\varphi\right)\left\{1 + \frac{v_0}{1 + \alpha t_0}\frac{p_0}{760}\frac{\gamma\sigma}{Gs}\right\} \quad ..2)$$

Durch Differentiation von Gleichung 2) ist leicht zu ersehen, dass is Luftthermometer um so empfindlicher ist, je kleiner das Volumen der ugel v_0 im Verhältniss zu dem Volumen eines Scalentheils der Röhre t. Indess darf die Kugel nicht allzu klein, die Röhre nicht allzu eng nommen werden, da im ersten Falle die Abgabe der Wärme an die ashülle, im letzten die Reibung der Flüssigkeit in der Röhre zu beutend wird. Mit Verminderung des specifischen Gewichts der Flüssigit wird ebenfalls die Empfindlichkeit grösser, ebenso mit Annäherung r Röhre an die Horizontalität und endlich mit Verminderung des Geichtes und der specifischen Wärme des Drahtes. Da ferner die im raht erzeugte Wärmemenge cet. par. seinem Querschnitt und seinem ecifischen Leitungsvermögen umgekehrt, seiner Länge direct proportiol ist, so wächst die Empfindlichkeit mit Abnahme der ersteren und Zuhme der letzteren bis zu einem Maximum.

Einer genaueren Berechnung dieser Verhältnisse stellt sich der Umand entgegen, dass die den obigen Rechnungen zu Grunde liegenden Vorssetzungen nicht streng richtig sind. Ist eine Entladung durch den raht hindurch gegangen, so sinkt die Flüssigkeitssäule im Rohre erst hnell, dann langsam bis zu dem tiefsten Punkt, von dem an sie ohne ufenthalt zu ihrer früheren Stellung zurückkehrt, ein Beweis, dass die ärmeverluste nach aussen nicht erst von einem bestimmten Moment ıfangen. Ausserdem geben die Drähte ihre Wärme ebenfalls nicht sofort 1 die Luft ab.

Hierzu kommt ein anderer erheblicher Einfluss, die Reibung der üssigkeitssäule in dem geneigten Rohre des Thermometers, wodurch e sich relativ langsamer vorwärts schiebt, als der Ausdehnung der Luft der Kugel entspricht und so die Angaben stets zu niedrig ausfallen.

Dieser Einfluss muss sich namentlich bei dünnen Drähten zeigen, die ihre Wärme schnell an die Luft abgeben, wobei also auch letztere sich schnell durch Wärmeabgabe nach aussen abkühlt, so wie bei schwachen Erwärmungen der Drähte und der Luft. Ladet man z. B. zwei beliebige Flaschen, welche zur Batterie verbunden sind, und entladet sie dann vereint und nachher bei gleicher gemeinsamer Ladung einzeln durch das Luftthermometer, so ist die Erwärmung im ersten Falle grösser als die Summe der Erwärmungen im zweiten, während sie in beiden Fällen gleich sein sollte.

Ist nämlich die Elektricitätsmenge in jeder Flasche bei der gemeinsamen Ladung Q und Q_1, die Capacität derselben C und C_1, so ist $Q / C = Q_1 / C_1$. Die Erwärmung des Drahtes im Luftthermometer bei der gemeinsamen Entladung sollte nach den später zu betrachtenden Gesetzen gleich $(Q + Q_1)^2 / (C + C_1) = Q^2 . (C + C_1) / C^2$ sein. Bei Entladung der einzelnen Flaschen ist die Summe der Erwärmungen gleich $Q^2 / C + Q_1^2 / C_1$ oder ebenfalls gleich $Q^2 (C + C_1) / C^2$.

Ebenso ist die Erwärmung des Thermometers bei schwachen Ladungen der Batterie stets kleiner, als dem Quadrat der Elektricitätsmenge in ihr entspricht [1]).

Aus allen diesen Gründen dürfte die Genauigkeit der Messungen mit dem Luftthermometer keine sehr grosse sein und eine sehr genaue Ausmessung der Dimensionen des Drahtes u. s. f. in demselben kaum die Fehlergrössen der Beobachtungen wesentlich vermindern.

Bei den über die Erwärmung des Schliessungskreises mittelst des Luftthermometers angestellten Versuchen wurde von **Riess** eine Batterie von 2 bis 25 Flaschen von $1^1/_2$ Quadratfuss Belegung angewendet, deren Ladung mittelst der mit der äusseren Belegung verbundenen **Lane**'schen Maassflasche gemessen wurde. Der Abstand der Kugeln der letzeren betrug 1 Linie. Im Luftthermometer war ein 0,1 Linie dicker Platindraht. 426

Bei dieser Methode gehen nicht nur die in der Batterie beiderseits gebundenen gleich grossen Elektricitätsmengen durch das Luftthermometer, sondern auch die frei auf der inneren Belegung und dem mit ihr verbundenen Conductor angehäuften Elektricitäten [2]).

Um den hieraus erwachsenden Fehler möglichst klein zu machen, benutzt man zweckmässig Batterien von nicht zu kleiner Oberfläche [3]).

---

[1]) Siehe auch **Knochenhauer**, Wien. Ber. **39**, p. 701, 1860*; [2] **43**, p. 27*; [2] **44**, p. 259, 1861*; vgl. auch **Schwedoff**, Pogg. Ann. **135**, p. 425, 1868*. — [2]) **Riess**, Pogg. Ann. **40**, p. 343, 1837*. — [3]) Man kann auch nach **Schwedoff** (Pogg. Ann. **135**, p. 418, 1868*) nach der Ladung der Batterie, wobei die äussere Belegung mit der Maassflasche verbunden wird, die letztere entfernen, dann die äussere Belegung durch das Luftthermometer zur Erde ableiten und die Entladung durch Verbindung der inneren Belegung mit der Erde bewerkstelligen. — Die in Folge des Elektricitätsverlustes während der Ladung und des in der Flasche nach der Entladung verbleibenden Rückstandes entstehenden Fehler sind schwer zu vermeiden. **Schwedoff** schlägt deshalb vor, um die

Riess erhielt im Wesentlichen die folgenden Resultate, welche in-
ess nur so lange gelten, als bei relativ schwachen Entladungen mecha-
ische Veränderungen, Verbiegungen, Zerreissungen der Drähte im
chliessungskreise ausgeschlossen sind, die Arbeit der elektrischen Ent-
dung also allein in Wärmeproduction besteht. Die Art der Elektricität,
it welcher die Batterie geladen ist, ist gleichgültig.

Durch verschiedene Versuchsreihen hat sich ergeben, dass die Tem-
eraturerhöhung ϑ, welche in dem Drahte im Luftthermometer erzeugt
ird, wenn die der Batterie zugeführte Elektricitätsmenge q, ihre Ober-
äche s ist und in ihren Schliessungkreis ausser dem Draht im Luftther-
ometer noch Drähte von verschiedenem Stoff, verschiedener Länge l
nd verschiedenem Querschnitt d eingeschaltet werden:

$$\vartheta = const\,\frac{q^2}{s}\cdot\frac{1}{a+b\sum\left(\frac{l\beta}{d}\right)},$$

o a und b Constante, β eine dritte von dem Stoff jedes einzelnen Drah-
s abhängige Constante ist.

Wir führen zum Beleg beispielsweise nur die folgenden Versuchs-
ihen an:

1) Der Schliessungsbogen bleibt unverändert, nur q und s werden
rändert, also $\vartheta = const\, q^2/s$ (für die Berechnung ist $const = 0{,}89$):

$s =$	2		3		4		5		6	
q	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ beob.	ϑ ber.
2	1,5	1,8	—	—	—	—	—	—	—	—
3	4,3	4,0	3	2,6	2	2	1,5	1,6	—	—
4	6,7	7,0	4,5	4,7	3,2	3,5	3,0	2,8	2,6	2,3
5	9,3	11,0	7,0	7,3	5,2	5,5	4,5	4,4	3,8	3,7
6	13,4	15,8	9,7	10,6	7,3	7,9	6,5	6,3	5,5	5,3
7	—	—	15	14,4	11,0	10,8	8,8	8,3	7,3	7,2
8	—	—	17,5	18,8	14,1	14,1	11,3	11,3	9,3	9,4
9	—	—	—	—	17,8	17,8	14,3	14,3	11,7	11,9
10	—	—	—	—	—	—	16,7	17,6	14,3	14,7

irkliche, bei einer bestimmten Funkenzahl Q der mit der äusseren Belegung
ner Batterie verbundenen Maassflasche in der Entladung sich ausgleichendes
lektricitätsmengen zu bestimmen, nachdem die Batterie etwa innen positiv ge-
den ist, ihre innere Belegung mit dem negativen Conductor zu verbinden und
r soviel negative Elektricität zuzuführen, bis sie völlig unelektrisch ist, und

$s =$	10		15		20	
q	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ beob.	ϑ ber.	ϑ beob.	ϑ ber.
10	8,5	8,8	5,0	5,9	3,0	3,5
20	—	—	25,0	23,5	—	—[1]

2) In den Schliessungsbogen wurden verschiedene Längen l von Kupferdrähten von 0,29 Linien Dicke eingefügt. Hierzu war der Kupferdraht in einem Rahmen zwischen zwei 5 Fuss von einander entfernten horizontalen gefirnissten Glasröhren in weiten Windungen aufgewunden. Als Mittel aus je mehreren Versuchen ergab sich:

l =	0	9,6	49,0	98,4	147,7	246,4
ϑ beob. =	0,78	0,69	0,48	0,34	0,27	0,21
ϑ ber. =	0,78	0,693	0,476	0,342	0,267	0,186

Die Werthe ϑ sind für $q^2/s = 1$ berechnet.

Die Constanten sind $a = 1$, $b = 0{,}013$, $d = 1$, *const* $= 0{,}78$ gesetzt.

3) Bei verschieden langen Drähten von verschiedenen Radien ϱ war:

l =	0	144	144	100,4	144	84	17
ϱ =	—	0,116	0,0765	0,0583	0,05	0,0396	0,0325
ϑ beob. =	1,35	1,23	1,11	1,06	0,91	0,92	1,08
ϑ ber. =	1,35	1,233	1,108	1,069	0,893	0,915	1,181

Bei der Berechnung sind die Werthe auf den Werth $q^2/s = 1$ bezogen und $a = 1$, $b = 888 \cdot 10^{-8}$, *const* $= 1{,}35$ gesetzt[2]).

4) Drähte von gleicher Länge und gleich grossem, aber verschieden gestaltetem Querschnitt wirken cet. par. gleich[3]).

Werden Drähte von gleichen Dimensionen aber verschiedenem Stoff 428
in die Schliessung eingefügt, so vermindert sich die Erwärmung des Platindrahtes im Luftthermometer verschieden. Man kann dann berechnen, welches die Länge eines Platindrahtes von der Dicke des Drahtes im Luftthermometer sein müsste, um die gleiche Verminderung der Erwär-

---

die Zahl der Funken Q_1 der Maassflasche zu zählen. Die Elektricitätsmenge in der Flasche soll dann zwischen Q und Q_1 liegen, welche Differenz, entsprechend der Rückstandsbildung, mit der Dicke des Isolators wächst. Indess ist diese Methode wenig genau, da die Schlagweite der negativen Funken bei der Ladung und der positiven bei der Entladung verschieden ist.

[1]) Riess, Pogg. Ann. 40, p. 342, 1837*; Reibungselektricität 1, p. 398. — [2]) Riess, Pogg. Ann. 43, p. 63, 1838*; Reibungselektr. 1, p. 402*. — [3]) Riess, Reibungselektr. 2, p. 104*.

mung im Luftthermometer zu bewirken. So ergeben sich die folge „specifischen Verzögerungswerthe" β der verschiedenen Metalle. De ben sind die mit einer Constanten multiplicirten Werthe $1/\beta$ und durch galvanische Bestimmungen gefundenen specifischen Leitungsve gen L der Stoffe nach Matthiessen beigefügt.

	β	const $1/\beta$	L
Silber	0,1043	100	100
Kupfer	0,1552	66,7	72,1 bis 77,4
Gold	0.1746	59,0	55,2
Messing	2	18,61	21,7
Eisen	9	12	14,4
Platin		10,4	10,5
Zinn		10	11,4
Nickel		—	—
Blei		7,0	7,7

Die specifische erthe und die umgekehrten We der specifischen Lei timmen also mit einander überei

29 Bei ferneren Versuchen wurde die Erwärmung der verschiede Theile der Leitung bei unverändertem Schliessungskreis untersucht. dem Schliessungskreis der Batterie wird an einer Stelle das Luftther meter mit einem Platindraht A, an einer anderen Stelle ein and Draht B eingeschaltet und die Erwärmung des Drahtes A bestim Man bringt nun den Draht B in das Luftthermometer, A an die S von B, ladet darauf die Batterie in gleicher Weise wie vorher, und stimmt wiederum durch die Temperaturerhöhung ϑ die in dem Dr erzeugte Wärmemenge W. Dann findet man, dass

$$W = b\,\frac{l\beta}{d},$$

d. h. dem Widerstand des Drahtes proportional ist.

Die Temperaturerhöhung (nach Riess das „Erwärmungsvermög des Drahtes ist aber, wenn seine specifische Wärme σ ist

$$T = b\,\frac{l\beta}{d} \cdot \frac{1}{l d.\sigma} = b\,\frac{\beta}{d^2.\sigma}.$$

Bei verschiedenen Schliessungen ist also die Wärme im Drahte

$$W = const\,\frac{q^2}{s}\,b\,\frac{l\beta}{d} \cdot \frac{1}{a + b\sum\left(\frac{l\beta}{d}\right)}.$$

ie zeigen u. a. folgende Versuche von Riess:

) Im Luftthermometer und ausserhalb waren verschiedene Längen l_1 von gleichem Platindraht eingefügt, so dass bei verschiedenen hen $l + l_1$ constant blieb. Die Erwärmung ϑ für $q^2/s = 1$ erch als Mittel aus Versuchen bei verschiedener Flaschenzahl und g der Batterie:

l	123,7	96,7	67,7	42
W	1,32	1,00	0,74	0,46

) Hatten die Platindrähte A und B innerhalb und ausserhalb des ermometers verschiedene Länge l und verschiedenen Radius r, und erst A in das Luftthermometer eingeführt, so konnte man aus der Entladung erzeugten Wärmemenge die unter gleichen Bedingunrvorgerufene Temperaturerhöhung ϑ berechnen, wenn B mit A ver; würde, und die Berechnung mit der Beobachtung vergleichen. So n sich die Temperaturerhöhungen ϑ:

A	B	A	B	A	B
,2'''	105,4	59,7	100,4	42,2	85,8
,0396'''	0,0805	0,036	0,058	0,033	0,0396
),2684⁰	0,0141	0,3975	0,0592	1,3196	0,1588
	ber. (0,0158)		ber. (0,0593)		ber. (0,155)

us Versuchen mit Drähten von verschiedenem Metall, welche durch e Loch gezogen waren, aber doch etwas verschiedene Dicken , fanden sich die folgenden in ihnen in gleichen Längen und bei m Querschnitt erzeugten Wärmemengen W, denen wir nochmals rch Einschaltung neben einem Luftthermometer bestimmten Verngswerthe oder specifischen Widerstände β beifügen, wenn die W und β für Platin gleich Eins gesetzt werden:

	W	β		W	β
	0,1043	0,1220	Fe	0,8789	0,9148
	0,1552	0,1447	Pt	1	1
	0,1746	0,1847	Sn	1,053	0,8917
	0,4047	—	Ni	1,180	1,182
	0,5602	0,5616	Pb	1,503	1,455
	0,8535	—	Neusilber	1,752	—

Bezeichnet man hiernach den Verzögerungswerth der in die Schliessung eingeschalteten Drähte mit $r = l\beta/d$, so lässt sich die Wärmemenge, welche in jedem einzelnen Draht vom Verzögerungswerthe r_n erzeugt wird, durch die Formel

$$\vartheta = const \frac{q^2}{s} \frac{r_n}{\Sigma(r)}$$

darstellen, wo $\Sigma(r)$ die Summe der Verzögerungswerthe aller Drähte bezeichnet.

430 Werden verschieden dicke Glasplatten zu Franklin'schen Tafeln geformt, so ist die Erwärmung im Luftthermometer nach Schwedoff[1] bei den dickeren grösser. Bei zwei gleich grossen kreisförmig belegten Hartgummicondensatoren von gleicher Oberfläche, deren Dicken sich wie 2,85 mm / 1,55 mm = 1,84 verhielten, ergaben sich die Erwärmungen gleicher Drahtlängen für eine relativ schwache Ladung wie 2,3 / 1,3 = 1,77. Da die Schlagweiten 6,4 und 2,3 betrugen, so waren die in den Funken erzeugten Wärmen ebenfalls im Verhältniss von $(6,4/2,3)^{1/2} = 1,77$ (s. w. u.). Die im Schliessungskreise erzeugten Wärmemengen sind also den Dicken der isolirenden Schicht direct proportional.

Bei Hartgummicondensatoren ist die Erwärmung mehr als doppelt so gross als bei solchen von Glas; eben dasselbe gilt für die in den Funken erzeugte Wärmemenge.

431 Ist der Entladungsbogen an einer Stelle in zwei Parallelzweige von den Widerständen r_1 und r_2 resp. den Leitungsfähigkeiten λ_1 und λ_2 gespalten, so theilt sich nach den Gesetzen der Stromverzweigung eine Elektricitätsmenge q, welche von der Hauptleitung aus in beide Zweige übergeht, in der Weise, dass in denselben die Elektricitätsmengen $q\, r_2/(r_1 + r_2)$ und $q\, r_1/(r_1 + r_2)$ fliessen.

Enthält die Hauptleitung ein Luftthermometer, dessen Draht den Widerstand r_n hat, so ist, da der Widerstand der Parallelzweige zusammen $r_1 r_2/(r_1 + r_2)$ ist, die im Luftthermometer bei der Entladung erzeugte Wärme

$$W = const \frac{q^2}{s} \frac{r_n}{1 + b \dfrac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}} = const \frac{q^2}{s} \frac{r_n}{1 + \dfrac{1}{c\lambda_1 + c\lambda_2}},$$

wo $b = 1/c$ wie früher eine Constante ist und $1/r_1 = \lambda_1$, $1/r_2 = \lambda_2$ gesetzt ist. Analoge Formeln erhält man bei mehreren Parallelzweigen.

432 Auch diese Beziehung ist innerhalb gewisser Grenzen von P. Riess nachgewiesen worden. Die äussere Belegung der Batterie wurde d

[1]) Schwedoff, Pogg. Ann. 135, p. 435, 1868*.



10 Zoll langen, $^5/_8$ Linie dicken Kupferdraht mit dem Luftthermo-
: verbunden, in welchem sich ein Platindraht von 63 Linien Länge 0,03879 Linie Halbmesser befand. Durch einen gleichen Kupfer-
; stand das Thermometer mit dem einen Zuleiter des Henley'-
ı Ausladers in Verbindung, dessen anderer Zuleiter durch den Ent-
ıgsapparat mit der inneren Belegung verbunden werden konnte.
.ie Messingstäbe des Ausladers wurden zwei parallele messingene balken von 5″ 10‴ Länge geschraubt, durch deren Enden je $^3/_4$ Li- dicke Messingdrähte gingen, an welche an den einander zugekehrten ın Kegelklemmen zur Einschaltung von Drähten angebracht waren. Zuerst wurden die Arme des Ausladers ohne diese Ansätze durch ndrähte von verschiedener Länge verbunden und aus der Erwärmung ıuftthermometers die Constante *const* r_n der Formel, d. h. der Wider-
. (Verzögerungswerth der Hauptleitung) bestimmt. Dann wurden in ıer Weise einzeln die Verzögerungswerthe der in die Ansätze ein- .raubten Zweigdrähte ermittelt und nun nach Einschaltung mehre- lerselben die Erwärmung in der Hauptschliessung gemessen. So e z. B. gefunden für $q^2/s = 1$, wenn *const* $r_n = 1{,}232$ ist:

I. $c\lambda_1 = 1{,}919$; $c\lambda_2 = 3{,}219$ *W* gef. = 1,030 ber. 1,031
II. $c\lambda_1 = 1{,}919$; $c\lambda_2 = 0{,}456$ *W* gef. = 0,874 ber. 0,867
II. $c\lambda_1 = 1{,}919$; $c\lambda_2 = 1{,}244$ *W* gef. = 0,946 ber. 0,936
[V. $c\lambda_1 = 0{,}456$; $c\lambda_2 = 0{,}728$; $c\lambda_3 = 0{,}573$
W gef. 0,784 ber. 0,785 u. s. f.

Befindet sich das Luftthermometer, dessen Draht den Widerstand r_n in dem einen der beiden Zweige, z. B. dem ersten, und wird dafür einem Drahte gleicher Widerstand aus diesem Zweige ausgeschaltet, · aber ein entsprechender in die Hauptleitung eingefügt, so ist die ıe, welche in ihm in dem Drahte des Luftthermometers erzeugt wird:

$$_n = const\,\frac{q^2}{s}\left(\frac{r_2}{r_1+r_2}\right)^2\frac{r_n}{1+b\,\dfrac{r_1 r_2}{r_1+r_2}} = W\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_1+\lambda_2}\right)^2.$$

Eine analoge Formel gilt für mehrere Verzweigungen.
So ergab sich z. B.

$_1 = 0{,}728$	$c\lambda_2 = 0{,}456$	$c\lambda_3 = 0{,}573$	$w_{III} = 0{,}138$	(ber. 0,135)
$_1 = 1{,}919$	$c\lambda_2 = 0{,}456$	. . . . .	$w_{II} = 0{,}53$	(ber. 0,566)
$_1 = 1{,}919$	$c\lambda_2 = 1{,}919$	. . . . .	$w_1 = 0{,}247$	(ber. 0,244)
$_1 = 1{,}919$	$c\lambda_2 = 0{,}796$	. . . . .	$w_1 = 0{,}41$	(ber. 0,450)

Indess gelten diese Resultate nur in sehr engen Grenzen für rela- :urze Schliessungen, bei denen nicht verschiedene Theile der Lei- nahe an einander liegen, wie z. B. bei Spiralen, welche in die Lei- eingeschaltet sind, wo dann Inductionswirkungen die Verhältnisse ändig abändern. Wir werden diese Verhältnisse deshalb in dem el Induction ausführlicher behandeln.

433 Ausser in dem eigentlichen Schliessungsbogen werden bei der Entladung noch Wärmemengen resp. Arbeitsleistungen geliefert in den Belegungen und dem Dielectricum der Batterie, in dem Funken des Ausladers, in den zur Erde führenden Leitungen und der Erde selbst, wenn die äussere Belegung mit letzterer verbunden ist und von ihr aus auch der Schliessungsbogen zur inneren Belegung geführt wird.

Wir können dann alle Körper durch einen Draht ersetzt denken, in welchem durch die Entladung gerade jene Wärmemengen mit Hinzunahme der in Wärmemengen ausgedrückten sonstigen Arbeitsleistungen in der Schliessung erzeugt würden.

Gälten für diesen Theil der Leitung dieselben Gesetze wie für den anderen Schliessungsbogen, so wäre die gesammte in der Schliessung erzeugte Wärme resp. die in Wärmeeinheiten ausgedrückte Arbeit:

$$W_s = const \,.\, \frac{q^2}{s}.$$

Die ganze Arbeitsleistung ist also von der Natur des Schliessungskreises unabhängig [1]).

434 Die Entladungsgesetze folgen unmittelbar aus der mechanischen Wärmetheorie. Ist die Capacität der geladenen Fläche des Accumulators C, während die andere Fläche abgeleitet ist, die in ihr aufgehäufte Elektricitätsmenge Q und das Potential in derselben V, so ist $VC = Q$; also nach Thl. I, §. 152 die zur Ladung derselben erforderliche Arbeit, resp. die in der Ladung angehäufte potentielle Energie:

$$A = {}^1/_2\, V \,.\, Q = {}^1/_2\, \frac{Q^2}{C} = {}^1/_2\, V^2 C.$$

Ist der Accumulator aus zwei parallelen leitenden Platten von der Oberfläche S gebildet, welche durch eine Schicht eines Dielektricums von der Dicke e und der Dielektricitätsconstante D von einander getrennt sind, und kann man annehmen, dass die Vertheilung der Elektricität bei verschiedener Grösse von S in gleicher Weise stattfindet, so ist die Capacität $C = SD/4\pi e$ (§. 26), also auch die angehäufte potentielle Energie:

$$A = \frac{2\pi e}{SD}\, Q^2 = {}^1/_8\, \frac{SD}{\pi e}\, V^2.$$

Wird der Accumulator entladen und setzt sich die potentielle Energie in der Leitung in Wärme um, so muss die gesammte erzeugte Wärme gleich $A.w$ sein, wo w das mechanische Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit ist.

---

[1]) Vorsselmann de Heer, Pogg. Ann. **48**, p. 298, 1839* (fälschlich nur für den eigentlichen Schliessungsbogen), auch Knochenhauer, Pogg. Ann. **62**, p. 364, 1844*; **64**, p. 80, 1841* (auch für verzweigte Ströme), dann Helmholtz, Erhaltung der Kraft, 1847*.



Diese Wärmemenge ist also dem Quadrat der Elektricitätsmenge 435
im Accumulator direct, seiner Oberfläche umgekehrt, seiner Dicke direct und seiner Dielektricitätsconstante umgekehrt proportional und von der Natur des Schliessungskreises unabhängig.

Wird der Accumulator durch Zusammenfügung von n gleichen Leydener Flaschen zu einer Batterie hergestellt, so kann man annehmen, dass die oben erwähnten Bedingungen annähernd erfüllt sind und die Capacität der Zahl der Flaschen proportional ist. Dann ist die erzeugte Wärmemenge proportional Q^2/n.

Ein Unterschied zwischen den experimentellen Resultaten und der Berechnung ergiebt sich daraus, dass nach der Entladung der Condensatoren ein Rückstand von Ladung in ihnen verbleibt, welcher sich erst nach längerer Verbindung der Belegungen ausgleicht. Die Arbeitsleistung und Wärmeerzeugung im Schliessungskreise entspricht demnach nur dem Verlust an potentieller Energie in dem Condensator bei der Ausgleichung der wirklich entladenen Elektricitätsmengen (Thl. II, §. 113).

Nach den oben erwähnten Formeln kann man die durch die Ent- 436
ladung einer Batterie erzeugte Wärme (zunächst abgesehen vom Rückstand) in absolutem Maass berechnen [1]).

Wir nehmen an, die Vertheilung der Elektricität auf der Belegung der Batterie sei gleichförmig und behalten die Bezeichnungen des §. 435 bei. Besteht die Batterie aus n Flaschen von dem Durchmesser a, die bis auf die Höhe b mit Stanniol belegt sind, so ist $S = \pi a b$, also $C = nabD/4e$, und die potentielle Energie, wenn das Potential V in absoluten elektrostatischen Einheiten gemessen ist,

$$A = \frac{V^2 nabD}{8e}.$$

In absolutem Maass (m, gr, sec.) ausgedrückt ist ein Meterkilogramm gleich $1000 . g$ Einheiten, wo g die Beschleunigung der Schwerkraft. Wird E durch diesen Werth dividirt, so erhält man die auf die Ladung der Batterie verwendete Arbeit gleich:

$$W = \frac{V^2 nabD}{8e} \cdot \frac{1}{1000\, g}$$

und bei Division durch das mechanische Wärmeäquivalent die bei vollständiger Entladung der Batterie erzeugte Wärme

$$(W) = \frac{V^2 nabD}{8e} \frac{1}{4\,168\,800}.$$

Ist z. B. $D = 1{,}8$, $d = 2\,\mathrm{mm}$, $a = 12$, $b = 40\,\mathrm{mm}$, ist, wie es durch eine gute Elektrisirmaschine geschehen kann, die Batterie auf ein Potential gleich 30 elektrostatischen Einheiten geladen, so i

[1]) Blavier, J. de Phys. [4], p. 161, 1875*.

$W = 0{,}497$ Meterkilogramm, $(W) = 0{,}001207$ Cal.

Eine Batterie von zehn Flaschen dieser Art bedarf also zur Ladung einer Arbeit von etwa 5 Meterkilogramm, die Entladung könnte in einem Drahte von grossem Widerstand eine Wärme entwickeln, die 1 gr Wasser um 12,07°, 1 gr Eisen um 106° erhitzt. Ein 0,2 mm dicker, 1 m langer Eisendraht von 0,25 gr Gewicht würde auf 414°, ein Draht von 0,27 m Länge auf 4500° erhitzt, letzterer also gerade schmelzen.

437 Wird die innere Belegung einer Batterie von n Flaschen von der Capacität C_n mit der Elektricitätsmenge Q geladen, die äussere Belegung abgeleitet und nun die innere mit der einer zweiten Batterie von m Flaschen von der Capacität C_m durch einen Draht verbunden, während auch die äussere Belegung dieser letzteren abgeleitet ist, so ist nach Thl. I, §. 155 die in dem Verbindungsdraht ausgegebene Energie gleich:

$$E = {}^1/_2\; Q^2 \frac{m\, C_m}{n\, C_n (n\, C_n + m\, C_m)} \quad \ldots \ldots \quad 1)$$

Schaltet man also in den Verbindungsdraht ein Luftthermometer ein, so muss die in demselben erzeugte Wärme W dem gleichen Werthe proportional sein, und wenn der Widerstand des Verbindungsdrahtes R, der des Drahtes im Luftthermometer r ist, auch die Temperaturerhöhung des letzteren gleich

$$\vartheta = const \frac{W}{R + r} \cdot r \quad \ldots \ldots \quad 2)$$

sein.

Diese Beziehung wird durch die Versuche von Riess[1]) bestätigt, bei denen die Flaschen der geladenen Batterie 2,6 Quadratfuss, die der zweiten Batterie 1,5 Quadratfuss Oberfläche hatten und die Elektricitätsmenge in ersterer durch die Maassflasche gemessen war. So war

	Q	ϑ beob.	ϑ ber.		Q	ϑ beob.	ϑ ber.
n 5, m 7	12	7	6,8	n 3, m 3	8	9,5	8,8
	14	9	9,2		10	13,3	13,7
	16	12	12		12	19,3	19,7
n 5, m 5	10	8,5	8,2	n 1, m 3	12	9,3	8,7
	12	11,4	11,8		14	12,3	11,9
	14	15,3	16,1		16	15,3	15,4
n 5, m 3	6	6,6	6,6				
	8	11,7	11,7				
	10	17,2	18,3				

[1]) Riess, Abh. d. Berl. Akad. 1850*; Reibungselektr. 2, p. 170 u. f.*

Die Berechnung geschah nach der der obigen entsprechenden Formel

$$\vartheta = \frac{0{,}649\, q^2 m}{n(n + 0{,}577\, m)}.$$

438 Mit Zunahme des Gesammtwiderstandes des inneren und äusseren Verbindungsbogens der inneren und äusseren Batteriebelegungen zusammen nimmt die Erwärmung entsprechend der Formel 2 ab; nur schwächt ein in den inneren Bogen eingefügter Widerstand die Wärmeerzeugung weniger, als wenn er in den äusseren Bogen eingeschaltet wird, wohl in Folge der Ableitung der äusseren Belegungen zur Erde.

Riess bezeichnet diese Art der Entladung mit dem Namen der Entladung im dauernd unterbrochenen Schliessungsbogen.

439 Wird an Stelle der zweiten Batterie nur ein einfacher aus zwei Metallplatten von 81''' Durchmesser und einer dazwischengelegten Guttaperchaplatte von 3 bis 4''' Dicke gebildeter Condensator verwendet, so ist der Werth $m\,C_m$ zu klein, als dass die Erwärmung des Schliessungsbogens zu beobachten wäre.

Wird die zur Erde abgeleitete Belegung des Condensators immer weiter entfernt, so wird seine Capacität C_m immer kleiner, ebenso, wenn wie vorher, die äussere Belegung der Batterie abgeleitet, die vorher mit derselben verbundene Belegung des Condensators aber isolirt gelassen und nun die andere Belegung des letzteren mit der inneren Belegung der Batterie verbunden wird. Dann sind die Erwärmungen im Verbindungsdraht ebenfalls viel kleiner. Diese Wärmemengen nehmen auch ab, wenn statt eines Condensators deren mehrere in den Schliessungskreis der geladenen Batterie bei der Entladung eingeschaltet werden, da die in denselben erzeugte Energie grösser ist, als bei einem Condensator.

440 Ladet man die inneren Belegungen der zwei oben erwähnten, aussen abgeleiteten Batterien mit den Elektricitätsmengen Q_1 und $-Q_2$, so ist die gesammte potentielle Energie $\frac{1}{2}\, Q_1^2/n\,C_n + Q_2^2/m\,C_m$. Werden die inneren Belegungen mit einander verbunden, so bleibt nur noch die potentielle Energie $\frac{1}{2}\,(Q_1 - Q_2)^2/(n\,C_n + m\,C_m)$ übrig und der Verlust ist:

$$\varDelta = \frac{(Q_1 . m\,C_m + Q_2\, n\,C_n)^2}{m\,n\,C_m\,C_n(n\,C_n + m\,C_m)}.$$

Ist $Q_1 = Q_2$, $C_n = C_m$, so wird

$$\varDelta = \frac{Q^2(m + n)}{m\,n\,C_m}$$ [1]).

---

[1]) Dove, Pogg. Ann. 72, p. 417, 1847*, hatte 20 Flaschen zu [illegible] Batterien vereint und eine derselben ebenso wie 1 bis 4 der an[illegible]

441 Werden mehrere Batterien cascadenförmig verbunden, die legung der ersten mit der Elektricitätsmenge Q beladen, die legung der letzten abgeleitet, so ist Thl. I, §. 156 die in dem Sc bogen geleistete, event. in Wärme umgesetzte Arbeit:

$$W = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C} \Sigma \frac{1}{n},$$

wo n die Zahl der Flaschen jeder Batterie, C die Capacität zelnen Flasche ist. Bei der Verbindung von nur zwei Batt den Flaschenzahlen n_1 und n_2 findet dieses von Clausius rechnete Resultat in den Versuchen von Riess[1]) eine vollstä stätigung.

Die Erwärmung ϑ eines in den Schliessungskreis eingefüg mometers betrug, wenn die Ladung der inneren Belegung d Batterie constant war:

n_1	n_2	ϑ	ber. ϑ
1	1	23,9	24,8
1	2	18,7	18,6
1	3	17,1	16,5
1	4	16,3	15,5

Die Berechnung geschah nach der Formel $W = 12,4(1/n_1 +$

Dasselbe Resultat ergiebt sich auch bei Messung der Erwär dem beide Batterien verbindenden Bogen.

442 Verbindet man m (1 bis 4) Batterien von stets gleich viel chen Flaschen, so folgt aus der Formel, dass die Erwärmung Anzahl der verbundenen Batterien proportional ist, ein Result ches Dove[2]) bei Einschaltung des Luftthermometers in de oder anderen Verbindungsdraht schon früher experimentell hatte. Würde man alle Batterien, welche einzeln die Ladun

---

neben einander zu einer 1 bis 4 mal grösseren Batterie verbunden w Hülfe der Maassflasche mit gleichen Quantitäten entgegengesetzter E geladen. Er verband die äusseren Belegungen durch einen das L meter enthaltenden Draht und sodann die inneren durch den Ausl Wärmeentwickelung im Luftthermometer drückte er durch die F $= Q^2/\sqrt{mn}$ aus, wo $\pm Q$ die Elektricitätsmengen, m und n die Grössen der Oberflächen der verbundenen Batterien sind. — Die Formel im Text ist zuerst von Clausius (Thl. I, §. 155) gegeben w

[1]) Riess, Pogg. Ann. **80**, p. 316, 1852*; **91**, p. 355, 1854*; Reibu **2**, p. 197*. — [2]) Dove, Pogg. Ann. **72**, p. 406, 1847*.

elten, wie bei der cascadenartigen Verbindung die inneren und äusseren Belegungen, neben einander verbinden, so würde sich die gleiche Wärmemenge in dem Schliessungsbogen derselben bei der Entladung ergeben.

Bei den bisherigen Betrachtungen wird vorausgesetzt, dass die Elektricitätsmengen, welche die auf einander folgenden inneren resp. äusseren Belegungen laden, bei den einzelnen cascadenartig verbundenen Batterien gleich sind; also z. B. die Batterien aus Kugelcondensatoren ohne Zwischenleitung bestehen. Bleibt ein Theil freier Elektricität je auf dem Zwischenleiter, so dass ihr nicht eine gleich grosse entgegengesetzte gegenübersteht, so sind die Ladungen der auf einander folgenden Batterien immer schwächer. Sind dieselben alle gleich gestaltet, so nehmen sie nach einer geometrischen Reihe ab. Die Verhältnisse werden hierdurch nur unbedeutend abgeändert.

Legt man[1]) zwei einseitig belegte Glasplatten mit den freien Flächen auf einander, verbindet die untere unter Einschaltung einer Maassflasche mit der Erde und ladet die obere mit einer durch die Maassflasche bestimmten Elektricitätsmenge Q, so erhält man, wenn man durch einen Commutator die Maassflasche mit einem Luftthermometer vertauscht und die obere Belegung mit der Erde verbindet, durch die dabei erfolgende Entladung der unteren Belegung eine bestimmte Erwärmung W des Luftthermometers. 443

Ertheilt man darauf dem Condensator in gleicher Weise die gleiche Ladung, hebt die obere Platte bis auf eine grosse Entfernung von der unteren ab, leitet sie zur Erde ab, legt sie wieder auf die untere und verbindet jetzt erst die Belegung der oberen Platte mit der Erde, so erhält man in dem Luftthermometer, durch welches die Elektricität der unteren Platte zur Erde entweicht, die gleiche Erwärmung W, wie in dem ersten Versuch.

Der Grund hiervon ist, dass auf den unbelegten Flächen der Glasplatten Elektricitätsmengen angehäuft sind, welche denen ihrer Belegungen entgegengesetzt sind (s. d. Cap. Dielektricität), so dass die Platten gewissermaassen eine Cascadenbatterie bilden. Wird die obere Platte abgehoben, und ihre Belegung abgeleitet, so stellt sich auf derselben durch die Influenz der Elektricität auf der unteren freien Fläche die Ladung der Belegung alsbald wieder her und beim Auflegen der Platte auf die untere ist Alles nahezu wieder in dem früheren Zustand.

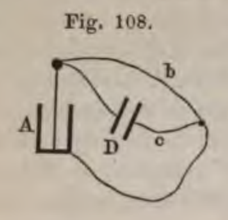
Wird jede der beiden Platten für sich nach der Ladung mit der unbelegten Seite auf eine durch ein Luftthermometer mit der Erde verbundene Metallplatte gelegt, die obere Belegung wie vorher geladen und abgeleitet, so erhält man im Luftthermometer die halbe Wärmemenge

[1]) Schwedoff, Pogg. Ann. 137, p. 566, 1869*. — [2]) Riess, Monatsber. der Berl. Akad. 1853, p. 607*; Pogg. Ann. 91, p. 355, 1854*; Abhandl. 1, p. 225*.

(2,2 Scalentheile), wie mit beiden zusammen (4,9 Scalentheile), was ebenfalls den Gesetzen der Cascadenbatterie entspricht.

444 Wird eine Batterie A, Fig. 108, durch eine Leitung entladen, welche aus zwei Parallelzweigen b und c besteht, von denen der eine ein Luftthermometer enthält und durch einen Condensator D, eine zweite Batterie, unterbrochen ist, der andere eine geschlossene Drahtleitung, in die ebenfalls event. ein Luftthermometer eingeschaltet werden kann, bildet, so theilt sich der Strom; ein Theil entladet sich durch letzteren Zweig, ein anderer ladet den Condensator, der sich dann wiederum durch den ununterbrochenen Zweig, ausgleicht. In dem den Condensator enthaltenden Zweige treten also nach einander zwei entgegengesetzte Ströme, der Ladungsstrom desselben und der Entladungsstrom, auf. Zugleich aber können durch Inductionswirkungen Extraströme in beiden Zweigen entstehen, welche die Erscheinungen wesentlich compliciren.

Fig. 108.



Im Ganzen muss dabei doch die in allen Theilen der Leitung erzeugte Wärmemenge der Energie der Ladung der Batterie entsprechen. Indess sind die Verhältnisse zu complicirt, als dass man die Erwärmungen an den einzelnen Stellen direct durch eine einfache Formel wiedergeben könnte. Die von Riess erhaltenen Einzelresultate sind im Wesentlichen die folgenden:

Im Condensatorzweig nimmt bei Vermehrung des Widerstandes des parallelen Zweiges b die Erwärmung ab, wenn z. B. letzterer aus Platindraht statt aus Kupferdraht gebildet wird. Wächst die Zahl der Condensatorflaschen, so steigt erst die Erwärmung und nimmt dann wieder ab. Wächst die Zahl der Batterieflaschen in demselben Verhältniss, wie die der Condensatorflaschen, so bleibt nicht mehr, wie ohne Nebenschliessung, die Erwärmung für die Einheit der Ladung constant; vielmehr nimmt sie mit wachsender Zahl Z der Flaschen ab.

Im ununterbrochenen Zweige ist bei Hinzufügung des Condensatorkreises bei grossem Widerstand des letzteren die Erwärmung bei Anwendung einer oder weniger Condensatorflaschen grösser, bei mehreren kleiner, als ohne Condensatorzweig. Mit abnehmendem Widerstand des letzteren tritt die Umkehrung erst bei einer grossen Flaschenzahl des Condensators ein; ebenso bei Vermehrung der Zahl der Batterieflaschen, wobei zuletzt die Erwärmung bei Veränderung der Zahl der Condensatorflaschen constant wird. Bei Verminderung des Widerstandes des Hauptzweiges erscheint die Umkehrung schon bei einer geringeren Zahl Condensatorflaschen.

Im vollen, unverzweigten Theil der Leitung nimmt mit zunehmender Zahl der Condensatorflaschen die Erwärmung erst ab, dann wieder zu, sogar über die Erwärmung ohne Condensatorzweig hinaus;

i wachsender Verlängerung des Drahtes im unterbrochenen Zweig mmt die Erwärmung erst ab, dann bis zum früheren Werth zu.

Wie §. 433 erwähnt ist, entsprechen die gesammten Arbeitsleistun- 445
n bei der Entladung der Batterie der in ihr aufgehäuften Energie. ird also noch andere Arbeit im Schliessungskreise geleistet, als nur ärmeerzeugung, so gelten die früheren für letztere aufgestellten Getze nicht mehr, sie ist kleiner, als darnach zu erwarten wäre[1]). Wern in den Schliessungsbogen Funkenstrecken eingeschaltet, in denen rch den Entladungsstrom metallische Theile der Elektroden fortführt und erhitzt werden, oder sind in denselben zwischen Metallgeln oder Spitzen Papierblätter oder Glimmerblätter eingefügt, die n Funken durchbrochen werden, so muss entsprechend die Erwärmung s übrigen Schliessungsbogens abnehmen.

Schaltete z. B. Riess[2]) zwischen zwei parallele Messingscheiben n 10,4 Linien Durchmesser oder zwei Kugeln von 5,7 und 4,4 Linien ırchmesser oder zwei Spitzen, die je im Abstand von 0,2 Linien von einder standen, in den Schliessungskreis die folgenden Körper ein, so waren Erwärmungen im Luftthermometer darin bei gleicher Ladung der tterie:

	Scheiben	Kugeln	Spitzen
ıft	15,8 bis 16,0	15,4	15,1
n Kartenblatt	11,6 bis 11,7	12,0	11,6
vei Blätter, dazwischen Stanniol	9,5 bis 9,8	9,3	—
vei Kartenblätter	8,5 bis 7,4	8,8	10,4
immerblatt	7,4 bis 6,2	4,5 bis 4,9	3,2 bis 6,3

Wird hierbei der Glimmer nicht direct zwischen den aufliegenden ellen der Elektroden, z. B. zwei Spitzen, durchbohrt, so ist die Erärmung im Schliessungskreis um so geringer, einen um so längeren eg der Funken auf der Glimmerfläche zurücklegt.

Bei verschiedenen Abständen der Scheiben und Kugeln in der Luft ıdert sich die Erwärmung nicht wesentlich.

Das letztere Resultat ist schon von Snow Harris[3]) gefunden, als in den Schliessungsbogen zwei in einem Recipienten einander gegenberstehende Kugeln einschaltete. Auch die Verdünnung, ebenso die rwärmung der Luft auf 150° hatte keinen wesentlichen Einfluss. Die rbeit in der Funkenbahn selbst muss also gering sein. Uebrigens ürfte dabei auch der in der Batterie nach der Entladung zurückbleibende, nach der längeren oder kürzeren Funkenstrecke grössere oder kleinere ückstand zu berücksichtigen sein.

---

[1]) Vergl. Clausius, Pogg. Ann. 86, p. 337*, 1852; Wärmetheorie 2, p. 110*. — Riess, Pogg. Ann. 43, p. 82, 1838*; Reibungselektr. 1, p. 437 u. f.*. — Snow Harris, Phil. Trans. 1834, p. 228*.

446 Steigert man die Elektricitätsmengen Q oder vermindert entsprechend die Oberfläche S der Batterie, resp. verkürzt den Schliessungsbogen genügend, so kann sich die Temperatur der vom Entladungsstrom durchflossenen Drähte bis zum Glühen steigern. Wird gleichzeitig mit den Drähten ein Luftthermometer mit einem so dicken Draht eingeschaltet, dass derselbe nur geringe Temperaturerhöhungen erleidet, so kann man die in demselben erzeugte Wärmemenge mit den Bedingungen des Glühens vergleichen. Dabei ergab sich nach Riess[1]), da sich das Glühphänomen stets bei gleicher Temperaturerhöhung zeigen muss, dass das Glühen desselben Drahtes unabhängig von den Einzelbedingungen der Entladung stets, auch bei verschieden langen Drähten, eintritt, wenn das Luftthermometer gleiche Wärmemengen anzeigt, ebenso, dass die zu gleich starkem Glühen verschieden dicker Drähte erforderlichen Ladungen einer Batterie dem Quadrat ihrer Querschnitte proportional sind. Um Drähte von gleicher Dicke, aber verschiedenem Stoff zum Glühen zu bringen, sind cet. par. Ladungen erforderlich, welche sich verhalten für

	Eisen	Neusilber	Platin	Palladium	Messing	Silber	Kupfer
wie	0,816	0,950	1	1,07	2,59	4,98	5,95

Erglühten die Metalle alle bei gleicher Temperatur, so müssten die im Luftthermometer beobachteten Wärmemengen bei dem Erglühen derselben den specifischen Leitungsfähigkeiten der Drähte und ihren specifischen Wärmen proportional sein.

447 Diese Daten haben indess nur eine sehr beschränkte Richtigkeit[2]), da schon weit unter der Glühtemperatur die Drähte durch den Batteriestrom mechanische Veränderungen erfahren, für welche eine bestimmte Arbeit verbraucht wird, so dass die Wärmeerzeugung selbst deshalb relativ geringer ist.

Mit zunehmender Steigerung der Ladung erhebt sich zuerst namentlich über dünnen Drähten eine graue Dampfwolke von Metalltheilchen, die von ihrer Oberfläche abgerissen sind, während sie selbst erschüttert werden. Zuweilen erscheinen auch an den Klemmen an ihren Enden Funken, namentlich bei schlechtleitenden harten Drähten von Platin, Palladium, Neusilber, weniger helle an solchen von Silber, Messing, gar nicht an Kupferdrähten. Indess sind diese Erscheinungen ziemlich variabel. Bei weiterer Steigerung der entladenen Elektricitätsmengen zeigen die Drähte, wenn sie nicht straff gespannt sind, nach Riess erst eine, dann mit wachsender Entladung immer mehr stumpfwinklige Einbiegungen von etwa 110 Grad. Sind die Drähte gespannt, so entstehen viele kleine Einbuchtungen oder die Drähte zerreissen[3]). Durch diese Einbuch-

---

[1]) Riess, Pogg. Ann. 65, p. 481, 1845*; Reibungselektr. 2, p. 115*; auch Abh. 1, p. 104. — [2]) Riess, l. c. — [3]) Solche Verkürzungen (aber nicht die Einbiegungen) sind schon von Nairne u. van Marum, auch E. Becquerel,

gen erscheinen die Drähte nach der Entladung kürzer, auch wenn einerseits befestigt, andererseits durch ein Gewicht belastet sind. se nur scheinbare Verkürzung eines Eisendrahtes, einer Klaviersaite, es Platindrahtes kann wohl $^1/_{24}$ bis $^1/_{14}$ seiner Länge betragen und windet bei der Geradrichtung derselben fast vollständig [1]).

Riess sieht diese Einbiegungsstellen als „Intermittenzstellen" an, denen die zuerst durch den Draht hindurchgehende continuirliche tladung discontinuirlich wird. Diese Intermittenzstellen sollen sich gesteigerter Dichtigkeit der Ladung vermehren.

Bei noch stärkeren Elektricitätsmengen q beginnt dann der Draht zu 448
hen (z. B. $q = 9$), er glüht darauf roth ($q = 10$) und weiss ($q = 11$) zerreisst in der Mitte ($q = 12$) oder in mehrere Stücke oder wird ig in einzelne Partikelchen zersplittert, welche, falls der Draht aus einem nnbaren Metalle besteht, an der Luft zu Oxyd verbrennen, sonst aber, z. B. in sehr verdünnter Luft, metallisch bleiben [2]). Legt man daher n solchen Draht in etwa 3 bis 4 mm Entfernung über einen Papieren und zerstäubt ihn durch einen starken Schlag, so erscheint das Pa- unter demselben mit der Farbe des Oxyds gefärbt [3]) und zwar oft mit rstreifen, die den Zerreissungsstellen des Drahtes entsprechen. Hält die Luft ab, indem man den Draht zwischen zwei durch ein Gewicht mmengepressten Papierbogen zersprengt, so sind die Färbungen die Metalle, namentlich bei Kupfer und Cadmium [4]). — Belegt man Glasplatte mit Goldblatt (indem man sie auf letzteres drückt), legt das Goldblatt eine zweite Glasplatte, presst alles zusammen, z. B. ch Kautschukbänder, und lässt den Schlag der Batterie durch das dblatt hindurchgehen, welches dazu auf beiden Seiten über die Glasten hervorragt, so wird es zerstäubt und die Glasplatten wer- vergoldet [5]). — Legt man auf das Goldblatt auf der unteren Glastte eine Zeichnung mit durchlöcherten oder eingeschnittenen Contouren, deckt sie mit einem Papier und presst zusammen, so verzeichnet beim rchgang der Entladung durch das Goldblatt das zerstäubte Gold das ild der Zeichnung auf dem Papier [6]).

Umgiebt man einen Draht mit einer Glasröhre und untersucht die inzelnen Sprengstücke nach einer Entladung, so erscheinen sie bei orsichtiger Regelung der Elektricitätsmengen nicht geschmolzen, sonlern scharf zugespitzt, und der Länge nach aus dem Draht herauserissen. Bei noch mehr gesteigerten Entladungen schmelzen die Split-

nn. de Chim. et de Phys. 71, p. 44, 1839* beobachtet, indess irrthümlich auf nnahme der Dicke geschoben worden.

[1]) Riess, Abhandl. 1, p. 193*; Berl. Monatsber. 1858, p. 557*. — [2]) Guyon Morvaux, Ann. de Chim. 69, p. 261, 1809*; Gilb. Ann. 32, p. 52*. — van Marum, Beschreibung einer Elektrisirmaschine 1. Forts., p. 26*. — Riess, Reibungselektr. 2, p. 28*. — [5]) Franklin, Gedanken und Muthaassungen, Philadelphia 1749, in Sämmtl. Werken, deutsch p. 108. — [6]) Bat, J. de Phys. 6, p. 20*; Beibl. 1, p. 194, 1877*.

ter, längere Stücke des Drahtes sind an den Enden zu Kugeln geschmolzen. Zerreissen die Drähte durch den Strom in einzelne Theile, so berühren sich dieselben im Moment der Trennung nur an sehr kleinen Stellen, welche schon in Folge ihres geringen Querschnitts leicht durch den Strom sehr stark erhitzt werden und schmelzen. — So kann es kommen, dass die zum Zersplittern der Drähte erforderlichen Elektricitätsmengen q nicht sehr viel grösser sind, als diejenigen, durch welche sie ins Glühen gerathen. Glüht z. B. ein Draht durch die Elektricitätsmenge 8, so zersplittert er schon durch die Menge 12. Um die Temperatur zu bestimmen, bei der ein Draht zersprengt wird, schaltete Riess [1]) in den Schliessungskreis ein Luftthermometer ein, brachte in dasselbe einen Platindraht von verschiedener Länge l und berechnete die Temperaturerhöhung T, welche er jedesmal durch die Einheit der Ladung erhielt. So ergab sich z. B.

l =	141,6‴	91,66	48,75	34,75
T beob. =	0,270° C.	0,338	0,449	0,495
T ber. =	0,269	0,342	0,446	0,495

Diese Drahtlängen wurden durch den Strom der angewandten Batterie noch nicht geschmolzen.

Wurde der Draht auf 15‴ verkürzt, so wurde er durch eine in vier Flaschen aufgehäufte Elektricitätsmenge 38 oder eine Menge 42 in fünf Flaschen vollständig geschmolzen. Aus obigen Daten würde sich aber, wenn der Draht durch den Strom allein erwärmt worden wäre, dabei seine Temperatur nur zu 211,8 resp. 207° ergeben. Bei anderen Versuchen wurde diese Temperatur zu 239,6 bis 245,2 Grad gefunden.

449 Die mechanische Arbeit bei dem Zersprengen der Drähte bedingt auch in dem übrigen Schliessungsbogen eine Verminderung der Wärmeerzeugung. Schaltet man daher in denselben ein Luftthermometer und einen dünnen Draht (z. B. einen Platindraht von 10‴ Länge und 0,0209‴ Radius) ein, so nimmt mit gesteigerter Elektricitätsmenge q und veränderter Flaschenzahl s zuerst die Erwärmung im Luftthermometer entsprechend der Formel $a q^2/s$ zu; dann aber, wenn der Draht wärmer wird und in Folge dessen schlechter leitet, namentlich aber, wenn er mechanisch verändert wird, nimmt diese Erwärmung im Verhältniss zu q^2/s ab, so dass für a ein kleinerer Werth zu setzen ist; zerreisst der Draht, so wächst a wieder. So war z. B. nach Riess (l. c.) ($s = 4$):

q	a		q	a	
5	1,24	—	9	0,82	Draht glühend
6	1,00	—	10	0,79	ebenso
7	1,04	Einbiegung	11	0,75	weissglühend
8	0,87	ebenso	12	0,93	zerrissen

[1]) Riess, Pogg. Ann. 65, p. 481, 1845*; Reibungselektr. 2, p. 30*.

Da die mechanische Wirkung namentlich bei dünneren Drähten und hten von schlechter leitenden Stoffen auftritt, so ist bei diesen die minderung der Erwärmung besonders bemerkbar[1]).

II. Thermische und mechanische Wirkungen des galvanischen Stromes.

Erwärmung und mechanische Veränderung der homogenen Theile des Schliessungskreises.

a. Metallische Leiter.

Auch der galvanische Strom erwärmt die Körper, welche er durch- 450
sst, und zwar sowohl die festen wie die flüssigen Körper. Am besten diese Erscheinung an den Leitern zu beobachten, welche durch den m nicht zersetzt werden, also an den festen metallischen Körpern und Quecksilber. Verbindet man z. B. einen Platindraht von etwa 0,2 limeter Dicke und 200 Millimeter Länge mit den Polen einer aus rove'schen Elementen bestehenden Säule, so geräth er in das lebeste Glühen, welches sich bei Anwendung noch stärkerer Ströme st bis zur Schmelzung steigert.

Indess auch für sehr schwache Ströme lässt sich die erwärmende genschaft nachweisen, wenn man dieselben z. B. durch die Metallspirale es Breguet'schen Metallthermometers leitet, oder auch den vom om durchflossenen Draht in einem Luftthermometer ausspannt oder n mit einem Thermoelement von Wismuth und Antimon berührt, weles mit einem empfindlichen Galvanometer verbunden ist.

Legt man an verschiedene Stellen eines vom Strom durchflossenen rahtes das Thermoelement in ganz gleicher Weise an, so ergiebt sich, ss der Draht mit Ausnahme der Enden, wo er an anderen eitern befestigt ist, in seiner ganzen Länge gleichmässig urch den galvanischen Strom erwärmt wird.

Schaltet man in den Kreis desselben Stromes hinter einander ver- 451
hieden dicke Drähte von gleichem Metall, so werden die dünneren trotz r grösseren Abkühlung, in Folge ihrer gegen ihre Masse verhältnissässig grösseren Oberfläche, doch stärker erhitzt und gerathen leichter s Glühen. Bringt man gleich dicke Drähte verschiedener Metalle, z. B. atin und Gold oder Gold und Silber, Platin und Eisen, Zink und Silr zugleich hinter einander in den Stromkreis und steigert allmählich

[1]) Riess, l. c., p. 526, auch Abh. 1, p. 114*; Berl. Monatsber. 1856, p. 241*.

die Intensität des Stromes, so erglüht der zuerst genannte Draht oder verbrennt zuerst, wenn der Versuch im lufterfüllten Raum angestellt wird und der Draht aus einem leicht oxydirbaren Metall (z. B. Eisen, Zink) besteht. Diese Glüh- und Schmelzversuche sind in grossem Maassstabe von Children[1]) mit einem Wollaston'schen Trogapparat von 21 Zellen ausgeführt, in denen die Zinkplatten 32 Quadratfuss, die Kupferplatten die doppelte Oberfläche hatten. Durch diese Säule wurde z. B. ein $8^1/_2$ Fuss langer und 0,11 Zoll dicker Platindraht bis zum Rothglühen erhitzt.

Nach Davy[2]) werden gleich lange und dicke Drähte von verschiedenem Metall in folgender Reihenfolge durch denselben Strom stärker erhitzt; Silber, Kupfer, Blei, Gold, Zink, Zinn, Platin, Palladium, Eisen.

Hiernach werden also wiederum diejenigen Drähte stärker erwärmt, welche dem galvanischen Strom einen grösseren Widerstand darbieten.

452 Die genaueren Gesetze der Abhängigkeit dieser Erwärmung von der Intensität der angewandten Ströme und der Natur der Drähte sind zuerst richtig von Joule erkannt worden[3]).

Joule[4]) wand einen Draht spiralförmig um eine Glasröhre, führte das eine Ende desselben durch die Glasröhre hindurch und senkte die ganze Vorrichtung in ein Gefäss voll Wasser, in welches ein Quecksilberthermometer tauchte. Die Enden des Drahtes wurden in den Kreis des Stromes einer Säule eingefügt, welcher zugleich ein Galvanometer enthielt. Wegen der geringen Leitungsfähigkeit des den Draht umgebenden Wassers konnte man annehmen, dass der Strom ihn allein durchfloss, und bei Beobachtung des Ansteigens des Quecksilbers im Thermometer die in ihm in einer gegebenen Zeit entwickelte und dem Wasser mitgetheilte Wärmemenge bestimmen. Bei späteren Versuchen war hierbei, um die äussere Abkühlung zu vermindern, das Gefäss mit einem concentrischen Gefäss von Weissblech umgeben.

Joule untersuchte so Drähte von Kupfer und Eisen von verschiedener Dicke. Ebenso bestimmte er die Erwärmung eines in einer gebogenen Glasröhre befindlichen Quecksilberfadens unter Anwendung von Strömen von verschiedener Intensität. Er fand dabei folgendes Gesetz:

Die in den Leitungsdrähten in gleichen Zeiten durch galvanische Ströme entwickelten Wärmemengen sind dem Quadrat der Intensität der Ströme und dem Leitungswiderstand der Drähte direct proportional.

---

[1]) Children, Phil. Trans. 1815, **2**, p. 363*; Gilb. Ann. **52**, p. 353*. — [2]) Davy, Phil. Trans. **1**, p. 7, 1821*; Gilb. Ann. **71**, p. 259*. — [3]) Frühere, nicht richtige Annahmen in Betreff dieser Gesetze; Ohm, Kastner's Arch. **16**, p. 1, 1829*. Fechner, Lehrb. p. 317, 1829*. De la Rive, Ann. de Chem. et de Phys. **42**, p. 193 1836*. Peltier, Ann. de Chim. et de Phys. **63**, p. 249*. Vorsselmann de Heer, Pogg. Ann. **46**, p. 519, 1830* u. A. — [4]) Joule, Phil. Mag. **19**, p. 260, 1841*.

Bezeichnet i die Intensität des galvanischen Stromes, R, l, d, r den ·itungswiderstand, die Länge, den Querschnitt und den specifischen iderstand des Drahtes, W die durch den Strom im Draht in der Zeit-heit entwickelte Wärmemenge, so ist

$$W = const\ i^2 R = const\ i^2\ l\,r\,/\,d.$$

Die durch Ströme von gleicher Intensität in Drähten entwickelte ärme ist also ihrer Länge und ihrem specifischen Widerstand direct, rem Querschnitt umgekehrt proportional.

Joule hat bei seinen Versuchen die Abkühlung seines Apparates 453
rch die umgebende Luft nicht völlig vermieden. Es ist daher werth-ll, dass sein Gesetz durch die späteren genaueren Versuche von E. Becuerel, Lenz und Botto bestätigt worden ist.

E. Becquerel[1]) wand die Drähte spiralförmig um eine aus einem lasstab gebogene Spirale, welche in einem aus sehr dünnem Kupferblech formten Würfel von $2^1/_2$ cm Kante befestigt war. Der Würfel stand f sehr dünnen Stützen und war mit Wasser gefüllt, dessen Temperatur rch ein Thermometer gemessen wurde. Durch zwei, in dünne Glas-hren eingelegte Drähte communicirten die Enden der Drähte im Würfel t den Leitungsdrähten einer galvanischen Säule, deren Strom zugleich rch ein Voltameter geleitet wurde.

Die im Draht entwickelte Wärme theilte sich dem Wasser im Würfel , und derselbe nahm sehr bald eine constante höhere Temperatur an, welcher er durch Abgabe nach aussen ebenso viel Wärme verlor, wie ihm rch die galvanische Erwärmung des Drahtes mitgetheilt wurde. Der rlust durch die Abgabe nach aussen konnte berechnet werden, indem n die Zeit beobachtete, in welcher der Würfel nach dem Oeffnen des omes sich um eine bestimmte Anzahl Grade abkühlte.

Bei Anwendung zweier Platinspiralen von 0,85 und 0,44 m Länge d 0,1 und 0,23 mm Dicke, sowie einer Spirale von Kupferdraht von 36 m Länge und 0,45 mm Dicke fand sich das Joule'sche Gesetz llkommen bestätigt, indem z. B. die während der Zeit der Entwicke-g von 1 ccm Knallgas im Voltameter in den Drähten erzeugten Wärme-ngen die folgenden waren:

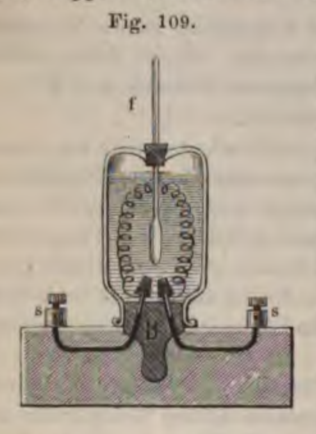
	Beob.	Ber.
Dünner Platindraht	3,143	3,143
Dicker Platindraht	0,1864	0,177
Kupferdraht	0,0340	0,0387

1) E. Becquerel, Archives 3, p. 181, 1843; Ann. de Chim. et de Phys. 9, p. 21, 1843*.

Hieraus lässt sich berechnen, dass durch einen Strom, welcher in einer gegebenen Zeit einen Cubikcentimeter Knallgas entwickelt, in derselben Zeit in einem Platindraht von 1 m Länge und 1 mm Durchmesser eine Wärmemenge erzeugt wird, welche 0,019692 g Wasser um 1° C. zu erwärmen vermag.

454 Lenz[1]) bediente sich eines besonderen Calorimeters. Ein Pulverglas, Fig. 109, war in umgekehrter Lage mittelst seines eingeschliffenen, doppelt durchbohrten Glasstöpsels *B* auf einem Brett befestigt.

Fig. 109.



In die Durchbohrungen waren zwei dicke Platindrähte eingesetzt, an die innerhalb des Glases die Enden des auf seine Erwärmung zu untersuchenden, spiralförmig aufgewundenen Drahtes vermittelst angeschraubter kegelförmiger Platinaufsätze angeklemmt waren. Ausserhalb waren die Platindrähte mit den Klemmschrauben *s* verbunden, zu welchen die Leitungsdrähte einer galvanischen Säule führten, deren Strom durch ein graduirtes Galvanometer gemessen wurde. Ein zugleich in den Stromkreis eingeschalteter Rheostat diente dazu, die Intensität während der Dauer des Versuches constant zu erhalten. Das Pulverglas war mit Alkohol gefüllt. Der Widerstand desselben ist so bedeutend, dass man annehmen kann, dass der Strom sich nur durch den Draht im Apparate fortpflanzt und so auch nur diesen erwärmt. Die in den Stöpsel des Glases eingekitteten Platindrähte waren so dick, dass ihre Erwärmung durch den Strom vernachlässigt werden konnte. Bei beständigem Bewegen des Apparates während des Hindurchleitens des Stromes theilte sich die im Draht erzeugte Wärme dem umgebenden Alkohol und dem in demselben befindlichen Thermometer *f* mit.

Vor dem Versuch wurde der Apparat einige Grade unter die Temperatur der umgebenden Luft abgekühlt, und der Strom so lange hindurch geleitet, bis er sich ebenso viel über die Temperatur der Luft erwärmt hatte. Hierdurch compensirte sich nahezu die in der ersten Hälfte der Dauer des Versuches von aussen dem Apparat mitgetheilte Wärme mit der in der zweiten Hälfte ausgestrahlten Wärme. Die Zeiten *t*, in denen der Apparat bei verschieden starken Strömen und verschiedenen Drähten um gleichviel, z. B. je um 1° R., erwärmt wurde, waren den in gleichen Zeiten entwickelten Wärmemengen *W* umgekehrt proportional. Ist also

---

[1]) Lenz, Pogg. Ann. **61**, p. 18, 1844*.



h dem Joule'schen Gesetz die Wärmemenge W dem Leitungswider-
ıd R des Drahtes und dem Quadrat der Intensität i des Stromes pro-
tional, so müssen die Zeiten t bei verschiedenen Verhältnissen der
suche der Gleichung entsprechen:

$$t i^2 R = const.$$

Diese Beziehung wird durch die in folgender Tabelle zusammenge-
lten Resultate der Versuche von Lenz bestätigt:

	i	R	t	$t i^2 R = const$
Neusilber I	10,10	35,15	1,350	484,0
„	15,35	35,20	0,571	460,5
„	15,35	36,67	0,529	445,2
„	20,85	35,39	0,300	461,6
Neusilber II	15,35	22,09	0,917	464,9
„	20,85	22,05	0,480	461,1
„	20,85	22,62	0,457	451,4
„	26,71	22,18	0,288	455,7
Neusilber III	26,71	16,76	0,384	459,2
Platin	20,85	18,97	0,556	458,7
„	26,71	19,24	0,324	444,7
Eisen	33,08	9,37	0,437	448,0
Kupfer	26,71	5,22	1,299	484,2
„	33,08	5,22	0,836	477,4
„	40,12	5,23	0,576	484,8
„	40,12	5,38	0,542	469,2

Als Einheit der Stromintensität ist ein Strom angenommen, welcher
einer Stunde 41,16 ccm Knallgas bei 0° R. und 760 mm Barometer-
nd entwickelt; als Einheit des Leitungswiderstandes gilt der eines
pferdrahtes von 6,358 Fuss Länge und 0,0336 engl. Zoll Durchmesser
15° R.

Annähernd folgt hieraus nach Lenz, dass ein Strom von der so-
n definirten Einheit der Intensität in dem Kupferdraht vom Wider-
nd Eins in 5,75 (soll heissen 57,5) Secunden eine Wärmemenge ent-
kelt, die 1 g Wasser um 1° R. erwärmt.

455 Botto[1]) befestigte die beiden Enden eines 60 cm langen und 0,3 mm dicken Platindrahtes *p*, Fig. 110, an zwei durch einen Kork gesteckten dicken Messingstäben *a* und *b*; ein dritter gleichfalls durch den Kork gehender längerer Messingstab *c* hielt die Mitte des Drahtes, so dass seine beiden Hälften parallel neben einander gespannt waren. Die ganze Vorrichtung war in eine in einem Eiscalorimeter befindliche Glasröhre eingesetzt. Die Pole einer Säule von etwa 12 Grove'schen Elementen wurden entweder mit *a* und *b*, so dass der Strom durch die ganze Länge des Drahtes, oder mit *a* und *c* oder *b* und *c*, dass er nur durch die Hälfte desselben, oder mit *a* und *b* einerseits und mit *c* andererseits verbunden, dass der Strom durch die beiden Hälften des Drahtes in gleicher Richtung neben einander floss. Die Widerstände verhielten sich hierbei wie 4:2:1. Die Intensität des Stromes wurde durch ein Voltameter gemessen. — Die in gleichen Zeiten geschmolzene Eismenge entsprach dem Quadrat der im Voltameter entwickelten Gasmenge und dem jedesmaligen Widerstande des Platindrahtes.

Fig. 110.

456 Ein sehr bequemes Instrument zur Prüfung des Joule'schen Gesetzes ist von Poggendorff[2]) angegeben. Ein Fläschchen von 52 mm Höhe und 33 mm Weite wird am Boden durchbohrt. In die Durchbohrung werden mittelst eines Kautschukstöpsels zwei 2 mm dicke Silberdrähte eingesetzt, die an ihren oberen Enden von Löchelchen durchbohrt sind, in welche der zu untersuchende Draht vermittelst Schraubenmuttern eingeklemmt wird. Auf den Hals der Flasche ist ein Kork gesetzt, der eine 1 mm weite, horizontal umgebogene Glasröhre trägt. Der ganze Apparat wird mit Alkohol gefüllt. Leitet man einen galvanischen Strom durch die Silberdrähte zum Draht in der Flasche, so ist das Ansteigen des Alkohols im Rohr während einer bestimmten Zeit der im Draht entwickelten Wärmemenge proportional.

Bequemer verwendet man ein Pulverglas mit weiter Oeffnung, welches durch einen Kautschukstöpsel geschlossen wird, in den die Silberdrähte und die Glasröhre eingesetzt werden.

457 Die Wärmeentwickelung in einem Drahte ist bei gleicher Stromintensität von der elektromotorischen Kraft der den Strom erregenden Kette völlig unabhängig. Fügt man in den Schliessungskreis eines Grove'schen oder eines Daniell'schen Elementes einen dünnen Dr

[1]) Botto, Archiv. de l'Électr. 5, 1845*. — [2]) Poggendorff, Pogg. A 73, p. 366, 1848*.

n, der in einem Luft- oder Weingeistthermometer ausgespannt ist, und acht durch Einfügung von Widerständen die Intensität in beiden Stroteskreisen gleich, so wird auch in dem Draht im Thermometer in gleiben Zeiten eine gleiche Wärmemenge entwickelt[1]).

Eine genauere Betrachtung der Lenz'schen Resultate ergiebt, dass 458
ei stärkeren Stromintensitäten das Product $t i^2 R$ meist ein wenig kleiar wird, also die in der Zeiteinheit erzeugte Wärme gegen die aus der ule'schen Formel berechneten Werthe ein wenig zu gross ausfällt. — ese Unregelmässigkeit rührt davon her, dass die Drähte bei stärkerer wärmung dem galvanischen Strom einen grösseren Widerstand darbie- und deshalb bei der gleichen Intensität des sie durchfliessenden Stromes rker erhitzt werden als vorher. Dies ist von Romney Robinson[2]) ch ausgedehnte Versuchsreihen bestätigt. Er füllte den Lenz'schen parat mit Wasser, liess jedoch die Drähte nicht unmittelbar mit demsen in Berührung kommen, sondern trennte sie davon durch eine über gestülpte, mit Luft gefüllte Glocke. Die Wärmeabgabe der Drähte d hierdurch geringer, sie nehmen eine höhere Temperatur an, ja wer- sogar weissglühend, und die von Lenz beobachteten Abweichungen a Joule'schen Gesetz treten noch stärker hervor. Wurde die über Drähte gestülpte Glocke statt mit Luft, mit Wasser gefüllt, und wur- Ströme von der gleichen Intensität angewandt wie vorher, so waren Abweichungen geringer, da sich die Drähte weniger erwärmten und a ihre Leitungswiderstände weniger änderten.

Während die in den Drähten erzeugte Wärmemenge dem Joule'-en Gesetze folgt, ist die Temperaturerhöhung derselben nicht r dem Werthe $i^2 R$ direct, sondern auch noch ihrer specifischen Wärme igekehrt proportional, und hängt ausserdem von der Wärmeabgabe der rähte nach aussen ab.

Man hat versucht, die Erwärmung eines Drahtes durch einen galva- 459
ischen Strom zur Messung seiner Intensität zu verwenden. Diese Mehode bietet vor den übrigen Messmethoden den Vortheil dar, dass man urch sie auch die mittlere Intensität von Strömen, welche in schneller ufeinanderfolge ihre Richtung ändern, bestimmen kann.

Zuerst hat A. de la Rive[3]) die Ströme durch die Spirale eines Breuet'schen Metallthermometers geleitet und die Aenderung des Standes s mit derselben verbundenen Zeigers beobachtet. Indess stellen sich er den Messungen grosse Schwierigkeiten entgegen, da man nicht anhmen darf, dass die Spirale in allen Theilen gleich stark erwärmt ird. Der Strom theilt sich nach dem Verhältniss der Leitungsfähig-

---

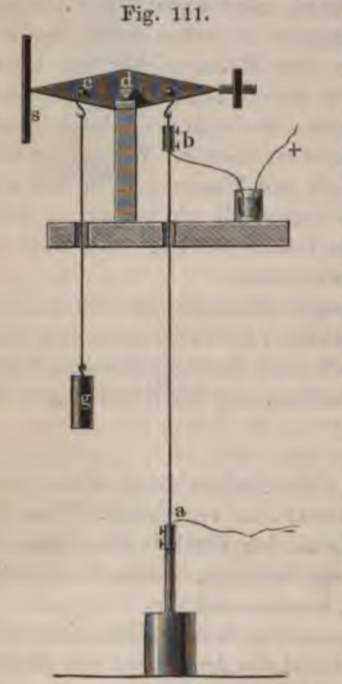
[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. 73, p. 337, 1848* und noch einmal Raoult, mpt. rend. 73, p. 949, 1871*. — [2]) Robinson, Trans. Irish. Acad. 22 [1], 3, 1849*. — [3]) A. de la Rive, Traité 2, p. 181*; Recherches sur l'électricité ltaique 3, p. 140, 1834*; Pogg. Ann. 40, p. 355*.

keiten zwischen den verschiedenen Metallen, aus denen die Spirale besteht, und erwärmt dieselben verschieden stark. Wenn sich nun auch bei ihrer unmittelbaren Berührung die Temperaturdifferenzen zum Theil ausgleichen, so geschieht dies doch nie vollständig, da der Strom stets von Neuem in den verschiedenen Metallen ungleiche Wärmemengen erzeugt.

Viel praktischer würde zu diesem Zwecke das Luftthermometer[1]) zu verwenden sein, wenn man an die den Draht in der Glaskugel haltenden Fassungen beiderseits Drahtklemmen befestigt, welche die Leitungsdrähte des Stromes aufnehmen. Ebenso liesse sich der von Poggendorff (§. 456) angegebene Apparat hierzu verwenden[2]).

460 Auf anderem Wege hat Hankel[3]) diesen Zweck zu erreichen versucht: Er befestigt in der Axe eines in eine Papphülle eingeschlossenen Glasrohres einen Draht *ab*, Fig. 111, mit seinem unteren Ende in einer Klemme, welche durch eine Schraube gehoben und gesenkt werden kann, mit seinem oberen an dem einen Ende eines um die Axe *d* leicht beweglichen Wagebalkens. Der Wagebalken trägt an seinem Ende *c* ein Gegengewicht *g* und einen Spiegel *s*, in welchem man durch ein Fernrohr mit Fadenkreuz das Spiegelbild einer vertical aufgestellten Scala beobachtet. Leitet man mittelst der Klemme *a* und der oben am Draht befestigten Klemme *b* einen Strom durch den Draht, so ändert sich durch seine Ausdehnung die Neigung des Spiegels. Aus der dadurch bewirkten Verschiebung des Spiegelbildes der Scala lässt sich unmittelbar die Ausdehnung des Drahtes und die Intensität des Stromes berechnen.

Fig. 111.



Besser als diese Apparate, bei denen die Wärmeverluste stets sehr schwer zu berechnen sind, eignet sich zu der Messung der Intensität alternirender Ströme bei gehöriger Vorsicht das Elektrodynamometer oder die elektrodynamische Wage (vergl. Thl. III).

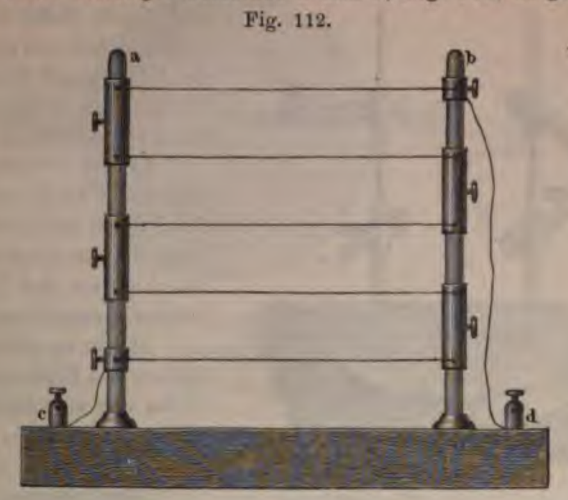
---

1) Vergl. auch Poggendorff, Pogg. Ann. **52**, p. 324, 1841*. — 2) Ein ähnlicher Apparat, das Thermorheometer, ist von Jamin beschrieben. Compt. rend. **67**, p. 35, 1868*; vergl. auch G. Burckhardt, Carl Rept. **6**, p. [illegible], 1870*. — 3) Hankel, Pogg. Ann. **75**, p. 206, 1848*.

Steigert man die Intensität der galvanischen Ströme, so gerathen, 461
ie schon erwähnt, die von ihnen durchflossenen Drähte ins Glühen.

Um das Glühen verschiedener Drähte durch denselben Strom zu igen, kann man sie zwischen Messingklemmen, welche auf zwei verticale, f einem Brett befestigte Glasstäbe *a* und *b*, Fig. 112, aufgekittet sind,

Fig. 112.



inter einander aufspannen und durch die Klemmschrauben *c* und *d* den trom einer Säule von einigen Bunsen'schen Elementen unter Einschalung eines Rheostats hindurchleiten. Steigert man allmählich die Stromärke durch Ausschaltung einer Drahtlänge am Rheostat, so sieht man ıerst die dünneren und schlechter leitenden Drähte, Platin und Eisen rglühen, dann die dickeren, besser leitenden. Die Drähte glühen hauptichlich in der Mitte, da die Klemmen die an ihren Enden erzeugte Wärme ım grössten Theil ableiten. Bei sehr kurzen Drähten kann sich diese bleitung bis auf ihre Mitte erstrecken, so dass man dann zur Erzeugung es Glühens sehr starke Ströme anwenden muss.

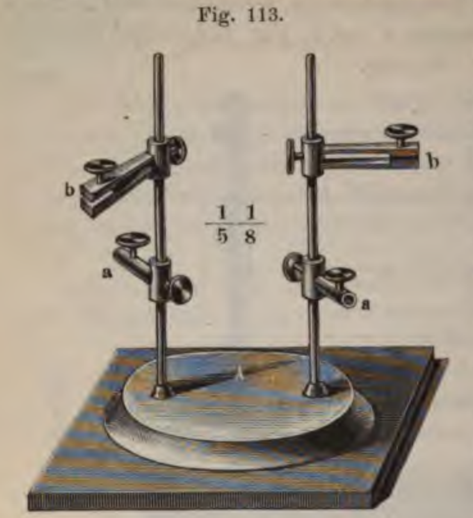
Die Gesetze des Glühens sind sehr schwierig auf einfache Principien 462
ırückzuführen, da sich mit der dabei erfolgenden bedeutenden Tempeıturerhöhung sowohl der specifische Widerstand und die specifische Värme, als auch die Wärmeabgabe der Drähte nach aussen an die Luft ıd durch Strahlung in noch unbekannten Verhältnissen ändern.

Einige Versuche hierüber sind von J. Müller[1]) angestellt worden, ıdem er die Drähte zwischen den Metallklemmen *bb* des Apparates, Fig. 113 . f. S.), ausspannte, während die Klemmen *aa*, welche sich auf denselın verticalen Metallstäben verschoben, wie *bb*, mit den Polen der Säule

[1]) J. Müller, Fortschritte der Physik, p. 384, 1849*.

verbunden waren. Der Apparat wurde zugleich mit einer Tangentenbussole in den Kreis eines Stromes eingeschaltet. Der Grad des Glühens der Drähte wurde mit blossem Auge geschätzt. — Müller fand folgende Resultate.

Fig. 113.



1) Um verschieden lange und gleich dicke Drähte desselben Metalls auf gleiche Stufe des Glühens zu bringen, sind Ströme von gleicher Intensität erforderlich.

2) Um Drähte von verschiedener Dicke auf gleichen Grad des Glühens zu bringen, muss die Stromintensität dem Durchmesser der Drähte annähernd proportional wachsen.

3) Die zu gleich starkem Glühen von Drähten von 1 mm Dicke von verschiedenem Metall erforderlichen relativen Stromintensitäten sind:

	Platindraht	Eisendraht	Kupferdraht
Für schwaches Glühen	165	121	—
Rothglühen	172	135	433
Weissglühen	220	—	—

463 Genauere quantitative Untersuchungen über dieselben Erscheinungen hat Zöllner[1]) angestellt.

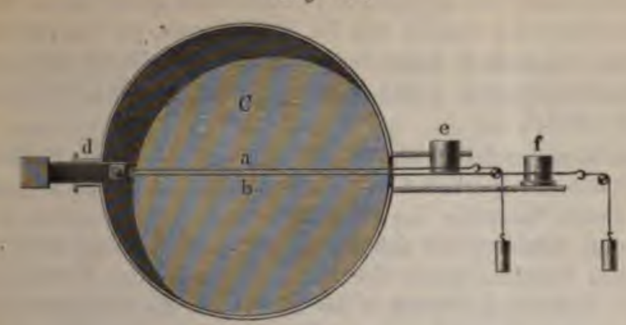
Je zwei verschieden dicke Platindrähte *a* und *b*, Fig. 114, wurden in einer innen weiss angestrichenen Holzkapsel *C* nahe bei einander in horizontaler Richtung ausgespannt. Sie waren auf der einen Seite in einer Metallklemme *d* befestigt, auf der anderen durch zwei von einander isolirte Quecksilbernäpfchen *e* und *f* geleitet und ausserhalb durch Metallfedern oder Gewichte gespannt erhalten. Die horizontale Lage der Drähte ist wesentlich, da sich bei verticaler Lage ihre oberen Theile beim Durchleiten des galvanischen Stromes in Folge des von den tiefer liegenden Stellen aufsteigenden warmen Luftstromes stärker erhitzen und lebhafter erglühen.

---

[1]) Zöllner, Baseler Verhandlungen [3] 2, p. 311, 1859*.

Der Strom einer Bunsen'schen Säule wurde zuerst durch einen aus ngen Kupferdrähten gebildeten Rheostaten, von denen man durch Ver-

Fig. 114.



hieben der Klemmungen beliebige Längen in den Stromkreis bringen nnte, sodann für die feinere Einstellung durch einen Rheostaten mit atindraht nach der von Neumann angegebenen Einrichtung, und end- h zur Klemme d geleitet. Er durchströmte von hier aus abwechselnd den Platindraht a oder b, je nachdem das Ende der ferneren Drahtleitung in den Quecksilbernapf e oder f eingelegt war. Von da aus ging der Strom weiter durch die Drahtwindungen eines Spiegelgalvanometers und zum zweiten Pol der Säule zurück.

Fig. 115.



Die Holzkapsel mit den Platindrähten war auf das hintere Ende des von Zöllner construirten Photometers, Fig. 115, aufgesetzt. Das Licht der glühenden Drähte a fiel auf eine matte Glasplatte b, wobei eine Blendung von 15 mm Oeffnung die Strahlen zurückhielt, welche von den durch ihre Befestigung abgekühlten Enden der Drähte kamen, und sodann durch das aus einer Sammellinse, einem Nicol'schen Prisma n und einem rothen oder grünen Glase bestehende Ocular des Photometers zum Auge. — Durch eine seitliche Oeffnung c des Photometers fiel das Licht einer constant brennenden Gasflamme auf eine matte Glasplatte d und dann auf einen das halbe Gesichtsfeld des Photometers erfüllenden

schwarzen Spiegel *s*. Es wurde sodann durch die Linse *l* und das des Oculars zum Auge reflectirt. Durch Drehen des Oculars konn das Licht der Gasflamme so schwächen, dass seine Intensität dem kommenden Lichte des glühenden Platindrahtes gleich war. Be diese Drehungen des Oculars von der Stellung aus, wo das vom s zen Spiegel *s* kommende Licht der Gasflamme ausgelöscht wird, b glühenden Drähten resp. α und β, so verhalten sich die Lichtinten wie $sin^2 \alpha : sin^2 \beta$.

Nach Messung der Helligkeit des Glühens des einen Platin wurde derselbe ausgeschaltet und dafür der andere in die Leitun gefügt. Durch Verstellen des Rheostaten wurde die Intensität de mes so lange geändert, bis sich die gleiche Helligkeit wie vorher Nach jedem Vers atindraht aus dem Stromkrei geschaltet, und Rheostaten die Intensität de mes auf die früh auf diese Weise der Widersta Drahtes bestimm

Berechnet wickelung in den Drähten na Formel von Jou dass die Helligkeit der Dräht wachsender Inte geleiteten Ströme sehr viel s ler steigt, als di ng, und dass die Lichtentwick für grüne Strahl als für rothe.

Bezeichnen D und D_1 die Dicken der jedesmal eingescha Drähte, I und I_1 die Intensitäten der Ströme, welche zur Erze gleicher Helligkeiten in beiden Drähten erforderlich waren, so ergab bei verschiedenen Versuchsreihen:

D mm	D_1 mm	$\frac{D}{D_1}$	$\frac{I}{I_1}$
0,1785	0,0782	2,282	2,612
0,1785	0,1035	1,725	1,945
0,1661	0,1035	1,605	1,653
0,1661	0,1466	1,139	1,179

Die Intensitäten I und I_1 variirten etwa zwischen den Werthe und 170, wobei die Lichtentwickelung schon im Verhältniss von 3 8830 für das rothe, von 78 zu 4333 für das grüne Licht stieg.

Damit also verschieden dicke Platindrähte gleiche Gesamm mengen ausstrahlen, müssen die Intensitäten der durch sie hindu leiteten Ströme ihren Durchmessern annähernd prop sein.

Dieses Gesetz, welches wohl nur annähernd ri t, unter gewissen Annahmen folgendermaassen ableiten:



Nach dem Joule'schen Gesetze sind die von den Strömen I und I_1 in Drähten vom Durchmesser D und D_1 in einer gegebenen Zeit erzeugten Wärmemengen:

$$\frac{I^2}{D^2}\,const \text{ und } \frac{I_1^2}{D_1^2}\,const.$$

Wir wollen annehmen, dass beide Drähte in derselben Zeit an die Umgebung, deren Temperatur gleich Null sei, Wärmemengen abgeben, welche ihren Oberflächen, also D und D_1 und ihren Temperaturen T und T_1 proportional sind. Haben die Drähte eine constante Temperatur angenommen, so muss darnach sein

$$\frac{I^2}{D^2} = TD\,.\,Const \text{ und } \frac{I_1^2}{D_1^2} = T_1 D_1\,.\,Const.$$

Will man ferner annehmen, dass die von der gesammten Oberfläche der Drähte ausgestrahlte Lichtmenge, also ihre Helligkeit, innerhalb enger Grenzen ihrer Temperatur und ihrer Oberfläche proportional ist, so muss, damit beide Drähte gleiche Helligkeit zeigen, $TD = T_1 D_1$ sein, d. i.

$$I : I_1 = D : D_1$$

sich verhalten, wie es die Versuche von Zöllner ergeben. — Sollte dieses Gesetz, wie es Müller, freilich nur bei der Schätzung mit blossem Auge gefunden, für die Leuchtkräfte der Drähte, d. i. für die von der Einheit ihrer Oberfläche ausgestrahlten Lichtmengen gelten, so müsste ihre Wärmeabgabe nach aussen von ihrer Oberfläche unabhängig sein [1]).

Die Anordnung der Säule zur Erzeugung des Maximums des Glühens 464
ergiebt sich hieraus unmittelbar [2]).

Bezeichnet man die Intensität eines Stromes, der in 1 Minute 1 cdm Knallgas (von 0° C. und 760 mm Druck) entwickelt, mit Eins, so muss, damit derselbe einen Draht vom Durchmesser D mm zum Glühen erhitzt, nach J. Müller [3])

für das Rothglühen von Eisendraht	$I = D\,.\,135$
für das Rothglühen von Platindraht	$I = D\,.\,172$
für das Weissglühen von Platindraht. . . .	$I = D\,.\,220$

sein. Es entwickelt sich hieraus, dass bei Anwendung einer gegebenen Säule die Glüherscheinung mit wachsender Dicke des Drahtes, wobei die Stromintensität zunimmt, ein Maximum erreicht und dann bei dickeren Drähten wieder schwächer wird. Ebenso lässt sich ohne Schwierigkeit ableiten, dass man durch die zu therapeutischen Zwecken gebrauchten Tauchbatterien von Stöhrer, vgl. Bd. I, p. 744, Fig. 240, einen

1) Vergl. Péclet, Nouveanx documents relatifs au chauffage. Paris 1853, p. 146*. — 2) Vergl. v. Waltenhofen, Sitzungsber. d. k. Böhm. Ges. d. Wiss. 1874, p. 79*. — 3) J. Müller, Lehrb. 7. Aufl. p. 299, 1868*; Ber. der naturf. Ges. zu Freiburg im Breisgau, 6, p. 97, 1873*.

Platindraht von 2 dm Länge nicht mehr weissglühend, und nur dann rothglühend machen kann, wenn sein Durchmesser etwa 0,62 bis 1,56 mm ist. Bei Anwendung einer Batterie von sechs grossen, hinter einander verbundenen Elementen muss der Draht, um rothglühend zu werden, 0,18 bis 1 mm, und um weissglühend zu werden, 0,25 bis 0,68 mm dick sein.

465 Zum Zwecke der Beleuchtung werden jetzt Kohlenstäbchen durch den galvanischen Strom zum Glühen gebracht. Dieselben werden aus feinen Streifen von Bambusrohr resp. Papier, Pflanzenfasern u. s. f. in Form von Hufeisen (Lane-Fox, Edison), welche auch an ihrer Biegung einmal spiralig gewunden sind (Swan), oder in Form eines M (Maxim) u. s. f. durch Calciniren in einem indifferenten Pulver hergestellt. Die Stäbchen sind in eine evacuirte Glaskugel eingeschlossen, aus der die an die Enden der Stäbchen befestigten Leitungsdrähte herausragen.

Die Angaben in Betreff der durch eine bestimmte Arbeit zu erzielenden Helligkeit und den Widerstand der Kohlen u. s. f. gehen sehr aus einander. — Die nähere Betrachtung dieses Gegenstandes liegt ausser dem Gebiete des vorliegenden Werkes.

466 Einige interessante Erscheinungen ergeben sich aus den aufgestellten Gesetzen.

Bringt man einen längeren Platindraht durch einen hindurchgeleiteten Strom zum schwachen Glühen und kühlt einen Theil desselben durch aufgelegtes Eis, so vermindert sich dadurch der Widerstand des erkälteten Theiles, die Intensität des Stromes wächst, und der nicht gekühlte Theil des Platindrahtes erglüht stärker, als vorher.

Erhitzt man umgekehrt einen Theil des schwach glühenden Drahtes durch eine Weingeistlampe, so wächst der Widerstand des erwärmten Theiles, die Intensität des Stromes vermindert sich und der Draht hört an den nicht erwärmten Stellen auf zu glühen [1]).

Vom wesentlichsten Einfluss auf die Erscheinung des Glühens ist die Abkühlung durch Wärmeabgabe an das umgebende Medium. So glüht durch denselben Strom ein runder Draht viel lebhafter, als ein platt gewalzter, da letzterer bei gleichem Querschnitt der abkühlenden Umgebung eine viel grössere Oberfläche darbietet.

Aus demselben Grunde erglüht ein Platindraht, welchen man in einer Glasröhre zwischen zwei luftdicht aufgekitteten Messingfassungen ausgespannt und durch einen hindurchgeleiteten Strom zum schwachen Glühen gebracht hat, viel lebhafter beim Auspumpen der Luft aus der Röhre, da er jetzt nur durch die Strahlung, nicht aber durch directe Abgabe an das umgebende Medium Wärme verliert [2]).

---

[1]) Davy, Phil. Trans. 1821, 2, p. 430*; Gilb. Ann. 71, p. 246*. — [2]) De la Rive, Traité d'Électricité, 2, p. 186, 1856*.

Ebenso vermag ein Strom, welcher einen in Luft ausgespannten Draht zum Schmelzen erhitzt, denselben in Aether nur zum Rothglühen, in Oel und Wasser gar nicht zum Glühen zu bringen, da die Flüssigkeiten ihm mehr Wärme entziehen, als die Luft [1]).

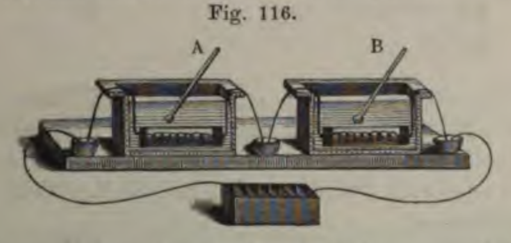
Auch in Wasserstoffgas erkaltet ein glühender Körper viel schneller, als in der Luft. Stülpt man daher über einen in der Luft galvanisch glühenden Platindraht schnell eine mit Wasserstoff gefüllte Glocke, so erlischt sein Licht plötzlich [2]).

In ähnlicher Weise schaltete Grove [3]) in den Stromkreis einer Säule ein Voltameter und einen Platindraht ein, welchen er nach einander mit verschiedenen Gasen umgab. Wegen der ungleich starken Abkühlung durch dieselben erreichte der Draht in ihnen verschiedene Grade des Glühens und leistete so dem Strom verschieden starke Widerstände. Deshalb änderte sich die in einer Minute im Voltameter entwickelte Gasmenge. Sie betrug z. B. bei einem Draht in: 467

	Gasmenge Cub.-Zoll		Gasmenge Cub.-Zoll
Wasserstoff	7,7	Luft von 2 Atm. Druck .	6,5
Oelbildendem Gas	7,0	Stickstoff	6,4
Kohlenoxyd	6,6	Luft von 1 Atm. Druck .	6,3
Kohlensäure	6,6	Luft, verdünnt	6,4
Sauerstoff	6,5	Chlor	6,1

Bei anderen Versuchen befestigte Grove in zwei gleichen Glasröhren von 1,5″ (3,8 cm) Länge und 0,3″ (7,6 mm) Durchmesser, Fig. 116,

Fig. 116.



zwei ganz gleiche Spiralen von 3,7″ (9,4 cm) langen und $^1/_{80}$″ (0,3 mm) dicken Platindrähten. Die Platindrähte waren mit ihren Enden an dicke

1) Davy, l. c. — 2) Grove, Phil. Mag. **27**, p. 445, 1845*. — 3) Grove, Phil. Trans. 1847, **1**, p. 2*; Pogg. Ann. **71**, p. 194*; Phil. Mag. **35**, p. 114, 1849*; Pogg. Ann. **73**, p. 366*.

Kupferdrähte gelöthet, welche durch die die Enden der Röhren schliessenden Korke in letztere gerade hineinragten. Das eine Rohr wurde mit Wasserstoff, das andere nach einander mit verschiedenen Gasen gefüllt, und beide in Kästen *A* und *B* gelegt, deren jeder mit 3 Unzen (etwa 100 g) Wasser gefüllt war. Der Strom einer Grove'schen Säule wurde durch beide, hinter einander verbundene Platindrähte geleitet, und das Ansteigen der Temperatur des Wassers in den Gefässen *A* und *B* nach Verlauf von 5 Minuten durch eingesenkte Thermometer beobachtet.

Während die Temperatur des Wassers, welches die mit Wasserstoff gefüllte Röhre umgab, von 60° F. bis 69,5° F. stieg, erhob sich die Temperatur des Wassers um die andere Röhre verschieden weit, z. B. als dieselbe mit Kohlensäure gefüllt war, bis etwa 80° u. s. f. Bezeichnet man die bei der Füllung mit Wasserstoff hierbei an das Wasser abgegebene Wärmemenge mit Eins, so betrug sie bei

	Wärmemenge
Wasserstoff	1
Oelbildendem Gase	1,57
Kohlensäure	1,90
Sauerstoff	2,10
Stickstoff	2,26

Dabei erglühte der Draht im Sauerstoff lebhaft, während der gleichzeitig in den Stromkreis eingeschlossene, in Wasserstoff liegende Draht dunkel blieb.

Wurden die Drähte in verschiedene Flüssigkeiten getaucht, so stiegen die Temperaturen in gleichen Zeiten[1]) in

Wasser von 15,5° C. auf	68,5 bis 70,5
Terpentinöl	88
Schwefelkohlenstoff	87,1
Olivenöl	85
Naphta	78,8
Alkohol (specif. Gew. 0,84) . . .	77
Aether	76,1[2])

468 Schon Poggendorff[3]) hat angedeutet, dass dieses verschiedene Verhalten nur daher rührt, dass sich glühende Körper, wie Dulong und Petit beobachteten, in verschiedenen Gasen verschieden schnell abkühlen. Clausius[4]) hat dann eine vollständige Erklärung der Erscheinung gegeben.

Annähernd kann man den Leitungswiderstand *R* eines Platindrahtes für Temperaturen *t* zwischen 125° und 250° durch die aus den Versuchen von Lenz abgeleitete Formel

[1]) Grove, l. c. — [2]) Aehnliche Versuche von Andrews, Proceed. Ir. Academy 1840, **2**, p. 465*. — [3]) Poggendorff, Pogg. Ann. **71**, p. 197, 184 Anm. — [4]) Clausius, Pogg. Ann. **87**, p. 501, 1852*.



$$R = R_0 (1 + \alpha t),$$

also die durch einen Strom von der Intensität I in ihm erzeugte Wärme

$$W = A R_0 (1 + \alpha t) I^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{I)}$$

setzen, wo A eine Constante ist.

Hätte das Wasser bei den Versuchen von Grove constant die Temperatur 0 gehabt, so wäre nach der Formel von Dulong und Petit die an dasselbe durch den glühenden Draht abgegebene Wärme W_1 gewesen

$$W_1 = [m (1{,}0077^t - 1) + n t^{1,233}] \; K \quad . \; . \; . \; . \; . \quad \text{II)}$$

Der Werth $m\,(1{,}0077^t - 1)$ entspricht der vom Draht ausgestrahlten Wärme. Nimmt man den Coefficienten der Ausstrahlung des von Dulong benutzten, mit Silber bedeckten Quecksilberthermometers gleich dem des Platins, so ist $m = 0{,}357$. — n ist die Abgabe der Wärme an das umgebende Gas und variirt für die verschiedenen Gase. Bei einem Druck von 1 Atmosphäre ist n für

	Kohlensäure	Luft	Oelbildendes Gas	Wasserstoff
n =	0,00787	0,00811	0,01088	0,0280
n/m =	0,0220	0,0227	0,0305	0,0784

K ist ein von der Gestalt des Körpers abhängiger Coefficient. Ist die Temperatur des glühenden Drahtes constant geworden, so muss $W = W_1$ sein, und wenn $A R_0 I^2 / K m = C$ ist:

$$C (1 + \alpha t) - 1{,}0077^t + 1 - \frac{n}{m} t^{1,233} = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad \text{III)}$$

Je grösser also n/m, desto kleiner muss t und auch W sein. In Wasserstoff wird der Draht also lange nicht so heiss und giebt weniger Wärme an das umgebende Wasser ab, als z. B. in Luft.

Nimmt man beispielsweise für die Temperatur des Drahtes in Luft $t = 300^0$, $\alpha = 0{,}0023$ nach Lenz, so erhält man aus der Formel III $C = 20{,}54$. Setzt man dies wiederum in die Formel III ein, und den Werth n/m für Wasserstoff an die Stelle desselben Werthes für die Luft, so erhält man die Temperatur des Drahtes $t = 105^0$, und die abgegebenen Wärmemengen W_{L^1} und W_{H^1} für Luft und Wasserstoff verhalten sich

$$W_{L^1} : W_{H^1} = 1{,}69 : 1{,}24.$$

Aendert man die Länge des in dem abkühlenden Gase liegenden 469
Drahtes so lange ab, bis sein Widerstand ebenso gross ist, wie vorher in einem anderen Gase, so giebt er auch an das umgebende Wasser dieselbe Wärmemenge ab, wie vorher. Dies hat Viard[1]) gezeigt, indem

---

[1]) Viard, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 43, p. 304, 1855*.

er den Strom einer constanten Säule in zwei Zweigen durch einen Rheostaten und durch einen in einem verticalen Kupfercylinder spiralförmig aufgewickelten Platindraht leitete. Der Kupfercylinder befand sich in einem Wasserbade und konnte mit verschiedenen Gasen gefüllt werden. Die beiden durch die Zweige der Leitung gehenden Theile des Stromes (oder auch von dem durch den Platindraht gehenden nur ein abgezweigter kleinerer Theil) wurden in entgegengesetzter Richtung durch die zwei Drahtwindungen eines Differentialgalvanometers geleitet und durch Verändern der Länge des Platindrahtes stets die Nadel derselben auf Null zurückgeführt. Bei Anwendung verschiedener Gase erwärmte sich hierbei das den Kupfercylinder umgebende Wasser gleich stark.

Die abwechselnde Wärmeerzeugung in einem von einem unterbrochenen Strom durchflossenen Draht, welche zugleich eine abwechselnde Ausdehnung desselben bedingt, kann zu einer Tonerregung Veranlassung geben, wie Preece[1]) gezeigt hat.

Drähte wurden in horizontaler Lage am einen Ende in einer Klemme, am anderen in der Mitte einer dünnen Papier- resp. Eisenplatte befestigt und ein intermittirender Strom von sechs Chromsäureelementen mittelst eines Mikrophonzeichengebers hindurchgeleitet. Dabei war eine Tonerzeugung bei einem Platindraht von 15 cm Länge und 0,75 mm Durchmesser sehr deutlich, wenn man in den Zeichengeber sprach. Der Draht ist also für die Aenderung der Ströme, bei der sich durch Aenderung seiner Erwärmung seine Länge ändert, sehr empfindlich. Die beste Wirkung gaben Drähte von 0,25 mm Durchmesser. Der Reihenfolge nach immer schwächer wirken Drähte von Platin, Aluminium, Palladium, Eisen, Kupfer, Silber, Gold. Eine stärkere Spannung der Drähte ändert die Wirkung nicht, wenn sie überhaupt genügend gespannt sind. Gold vermag die dazu erforderliche Spannung kaum auszuhalten. Dünne Kohlenstäbe von 0,6 mm Durchmesser gaben keine Wirkung. Zischlaute konnten nicht reproducirt werden. Ein dicker und kurzer Palladiumdraht, welcher von dem Strome zur dunklen Rothgluth erhitzt war, glühte dabei hell auf[2]).

---

[1]) Preece, Proced. Roy. Soc. Lond. 30, p. 408, 1880*; Beibl. 4, p. 675; auch Chrystal, Proc. Roy. Soc. Edinburg 1879/80, p. 682, 707*; Beibl. 5, p. 70*. — [2]) Zum Theil können diese Wirkungen auch durch die abwechselnd gerichtete Ablenkung des Drahtes durch erdmagnetische Einflüsse bedingt sein, wenn auch in geringerem Grade. Wird der Draht zwischen die Pole eines starken Magneten gebracht, so kann dies in noch höherem Grade eintreten. Ein Eisendraht im „Drahttelephon" giebt beim Durchleiten eines durch eine Stimmgabel unterbrochenen Stromes einen zischenden Ton. Wird der Draht theilweise erhitzt, so steigt der Ton an, bis der Draht rothglühend wird, wo er abnimmt. Kühlt sich der Draht ab, so steigt der Ton wieder und nimmt dann ab. Weil das Anschwellen der Töne schon bei niederen Temperaturen stattfindet, hält Chrystal die Aenderung der Elasticität durch die Erwärmung nicht für die Ursache der Erscheinung. Auch die Aenderung des Widerstandes



Wie bei der Entladung der Batterie neben den thermischen auch 471
sh mechanische Wirkungen auftreten, so hat man ähnliche Erscheinun-
a auch beim Durchleiten des galvanischen Stromes durch Drähte be-
.chten zu können geglaubt.

So hat Peltier[1]) beobachtet, dass Drähte von Kupfer und Messing, an sie lange Zeit galvanische Ströme geleitet hatten, auch wenn sie ·ei nicht direct den Einflüssen der Atmosphäre ausgesetzt waren, spröde l brüchig geworden waren. — Ein ähnliches Phänomen hat Dufour[2]) bachtet. Er leitete längere Zeit den Strom eines Bunsen'schen mentes durch Eisen- und Kupferdrähte und verglich dann die zum reissen derselben erforderlichen Gewichte mit den Gewichten, welche a Zerreissen gleicher, nicht dem Strom ausgesetzter Drähte nöthig en. Es ergab sich im Mittel:

---

int sie nicht zu bedingen, da sich kein Maximum desselben innerhalb der suchsgrenzen herausstellte. Wesentlich scheint die Aenderung des Magnetis- durch die Erwärmung zu sein. So wird beim Erwärmen eines angelasse- Stahldrahtes erst der permanente Magnetismus des Stahles vernichtet, das en nimmt ab; bei höherer Temperatur wächst die temporäre Magnetisirbarkeit zur Rothgluth, nimmt dann wieder ab, und entsprechend ändert sich die ke des Tönens.

Ein Claviersaitendraht tönte zuerst nicht, wohl aber bei longitudinaler Mag- sirung. Beim Erwärmen nahm der Ton ab, sodann stieg er, um nachher ler abzunehmen und umgekehrt beim Abkühlen; was auch für obige Erklä- g spricht.

Ein Nickelstab (3 cm lang, 2 cm breit, 0,6 cm dick) verhielt sich ähnlich. gab für sich nur einen schwachen Ton, wohl aber nach longitudinaler gnetisirung; bei 350 bis 400° verlor er seine Magnetisirbarkeit und seine igkeit zu tönen. Wurde der Strom um zwei flache Eisenstücke, zwischen en der Nickelstab sich befand, wie um einen Elektromagnet herumgeleitet, hörte man ebenfalls bei Unterbrechung des Stromes einen Ton; ebenso wenn Nickelstab durch eine Uhrfeder ersetzt wurde. Ein Cobaltstab giebt auch - nach longitudinaler Magnetisirung einen sehr schwachen Ton, der beim Er- rmen erst abnimmt, fast bis zu Null, und dann bis zur Rothgluth steigt, le ein Maximum zu erreichen.

Zuweilen hört man bei der Abkühlung nach der Periode des schwächsten sens starke, lange dauernde, bei weiterer Temperaturerniedrigung ver- windende Schläge, die wohl von Interferenzen zweier Töne herrühren.

Bei Stahl zeigt sich eine Coincidenz der Temperatur des Nichttönens mit des neutralen Punktes eines Thermoelementes Stahl-Iridium. — Weitere ersuchungen sind wohl wünschenswerth.

[1]) Peltier, Compt. rend. 20, p. 62, 1845*; Pogg. Ann. 65, p. 646. — [2]) Dufour, Bulletin de la soc. vaudoise; Pogg. Ann. 99, p. 611, 1856*.

Draht	Gewicht zum Zerreissen			
	Dicke mm	Ohne Strom kg	Mit Strom kg	Dau… Str… wirk… T…
Versilberter Kupferdraht . . .	0,256	6,29	5,98	[illegible]
Kupferdraht	0,256	6,29	5,34	1[illegible]
Eisendraht	0,248	2,544	2,583	4[illegible]
	[illegible],248	2,544	2,898	1[illegible]

Hiernach w… t des Kupferdrahtes durch länger… wirkung des St… abnehmen, die des Eisendraht… nehmen.

In ähnliche… man häufig, wie namentlich der … Draht der Induc… längerem Gebrauche brüchig wir…

Es ist inde… ich, dass die geringen Erschütteru… welche die Dräh… Aufhängung erleiden, und die … die Wirkung des… atthabende Erwärmung derselben, … wohl Einwirkung von Säuredämpfen dazu beitragen könnten, ihre C… sionsverhältnisse mit der Zeit zu ändern.

172 Wertheim[1]) hat neben diesen Aenderungen der Festigkeit, w… sich ergeben, nachdem man lange Zeit Ströme durch die Dräht… leitet hat, und die durch weitere Versuche noch sicherer festzust… sind, auch die Cohäsionsänderung der Drähte während … Hindurchleitens der Ströme beobachtet.

Zum Zerreissen der folgenden Drähte waren pro Quadratmillim… Querschnitt folgende Gewichte nöthig:

1) Wertheim, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 12, p. 610, 1844*.

les Drahtes	Dicke mm	Relative Strom-intensität	Last zum Zerreissen	
			ohne Strom g	mit Strom g
. . . .	0,0276	3,64	12,2	7,6
s Eisen . . .	0,0216	1,20	114 bis 118	110
	0,0216	2,00	114 „ 118	99,0
s Eisen . . .	0,169	5,00	59,2	60,5
. . . .	0,502	2,50	102	102
	0,502	4,18	102	99,5
	0,1293	4,55	89	80,6

ach würde die Cohäsion der Drähte während des Hindurchlei-
romes abnehmen.

ntus Icilius [1]) hat ebenfalls beobachtet, dass der Widerstand
n, welche längere Zeit zur Stromesleitung gedient haben, sich
vermehrt, so z. B. bei Kupferdraht im Verhältniss von 0,9293
ei Platindraht im Verhältniss von 0,8967 : 0,9175. Inwiefern
Versuchen das Weicherwerden der Drähte durch die wieder-
rmung durch den Strom von Einfluss ist, muss noch näher
werden.

entschiedener soll sich nach Wertheim (l. c.) der Einfluss 473
nes auf die Elasticität der von ihm durchflossenen Drähte

heim hat die Beobachtungen in doppelter Weise angestellt.
l wurde die Verlängerung bestimmt, welche vertical auf-
Drähte erfuhren, wenn sie durch ein grösseres oder kleineres
hängtes Gewicht belastet wurden, sei es, dass sie vom Strom
n waren, oder nicht.

Rücksicht auf die durch den Strom eintretende Temperatur-
rgab sich aus diesen Versuchen eine mit wachsender Strom-
zunehmende Abnahme des Elasticitätscoefficienten.
r vermindert sich derselbe beim Durchleiten eines Stromes von
Bunsen'schen Elementen im Verhältniss von 65 : 59, beim
Verhältniss von 208 : 176.

dem Aufhören des Stromes nehmen fast stets die Drähte ihre
sticität wieder an, wenn sie nicht gerade durch die den Strom
n Temperaturerhöhungen weicher geworden sind.

[1]) uintus Icilius, Pogg. Ann. 101, p. 86, 1857*.

Deutlicher und einfacher zeigt sich die Verminderung der El der Drähte durch den galvanischen Strom bei Bestimmung ihres tudinaltones.

Drähte von 3,58 m Länge wurden an ihren Enden festgeklem sowohl vor und nach, als auch während des Hindurchleitens des S durch gelindes Reiben in longitudinale Schwingungen versetzt. D wurde stets während der Dauer des Stromes tiefer [1]), und es erg aus der Beobachtung desselben:

	Durchmesser	Strominten-sität	Zahl der Longitudinal schwingungen
Kupfer . .		0	1058
		7,80	1041
Stahl . .		0	1350
		1,50	1326
		2,10	1313
Stahl . .		0	1403
		1,50	1391

Die bei diesen Versuchen benutzten Drähte sind so dick, dass Wertheim ihre Temperaturerhöhung durch den Strom sehr klei und auf das Resultat keinen Einfluss haben soll. Auch stellte sich u telbar nach Unterbrechung des Stromes der frühere Ton wieder he nur langsam erfolgt wäre, wenn die Erwärmung des Drahtes das T werden des Tones verursacht hätte.

174 H. Streintz [2]) hat diese Resultate nicht bestätigt. Er umgab 535 mm langen und 0,2 mm dicken Draht, welcher an dem Kopf eine sionswage aufgehängt war, mit einem Glasrohre von 2 mm Weite letzteres noch mit zwei weiteren Glasröhren von 4 und 6 cm Durchm Zwischen die innerste und mittelste Röhre war Stearin gefüllt; durc Zwischenraum zwischen der mittelsten und der äussersten Röhre ein Strom von warmem Wasser geleitet, bis das Stearin schmolz, al Draht auf 55,5° erwärmt war.

Der Draht war oben und unten in Messingstangen eingelöth einige Centimeter in die Erwärmungsröhre hineinragten. Die trug eine unten mit Gewichten belastete Scheibe und eine Spitze, in einen Quecksilbernapf eintauchte.

---

1) Vgl. auch Stone, Phil. Mag. [4] 48, p. 115, 18
. Ber. [2] 67, p. 323, 1873*; Pogg. Ann. 150, p



Der Draht selbst war mit einem dünnen Stearinüberzug versehen. Er wurde in Torsionsschwingungen versetzt und die Schwingungsdauer mittelst Scala und Fernrohr beobachtet, sobald das Stearin auf dem Drahte sich zu trüben begann. Sodann wurde durch ihn hindurch nach dem Erkalten ein Strom geleitet und wiederum bei Temperaturänderungen, sobald der Stearinüberzug abschmolz und sich dann bei allmählicher Schwächung des Stromes wieder zu trüben begann, die Schwingungsdauer bestimmt. Dieselbe war vollkommen unverändert. Somit ist keine Aenderung des Elasticitätscoefficienten nachzuweisen.

Indess ist bei der hier angewandten Temperaturmessung des Drahtes immerhin zu beachten, dass die Schmelzung des Stearins nur die Temperatur der Oberfläche des Drahtes angiebt, welche beim Durchleiten des Stromes wegen der Ausstrahlung um so tiefer unter der Temperatur des Inneren des Drahtes liegt, je dünner derselbe ist. Jedenfalls sind aber die Fehlerquellen kleiner, als bei den Versuchen von Wertheim, bei denen die Temperatur des Drahtes gar nicht direct gemessen wurde.

Ob endlich der Durchgang des Stromes direct das Volumen resp. 475
die Länge oder Dicke eines Körpers zu verändern vermag, lässt sich in Folge der gleichzeitigen Ausdehnung der Körper durch die thermischen Wirkungen des Stromes sehr schwierig feststellen. Indess hat Edlund[1]) die Lösung dieser Frage versucht, indem er neben der Ausdehnung eines Drahtes beim Durchleiten des Stromes auch noch seine Erwärmung durch denselben vermittelst der Bestimmung der Aenderung seines Leitungswiderstandes zu ermitteln suchte und danach die thermische Ausdehnung berechnete.

Die (1184 mm langen) Drähte waren einerseits an einem Eisenstab befestigt, welcher auf einem festen eichenen Balken mit aufgeschraubtem eisernen Bügel angebracht war. Andererseits waren sie an einen eisernen Arm angeschraubt, der am anderen Ende des eichenen Balkens von einer in eisernen Lagern ruhenden Axe herunterhing. Durch Gewichte, welche an zwei horizontalen, an der Axe befestigten Armen angehängt wurden, konnte der Draht gespannt werden. Bei den Versuchen entsprachen diese Gewichte einer directen Spannung durch 1,210 resp. 1,733 kg. Ausserdem trug die Axe einen Spiegel, dessen Ebene ihr parallel war, und in welchem vermittelst einer 2,560 m entfernten Scala und eines Fernrohres die Drehungen der Axe und die Verlängerungen des Drahtes abgelesen werden konnten. Ein an der Axe befestigter Messingbügel tauchte in einen Quecksilbernapf. Der Draht konnte durch einen mit dem letzteren communicirenden Commutator abwechselnd in den Schliessungskreis einer Wheatstone'schen Brücke und in den Kreis einer besonderen galvanischen Säule eingeschaltet werden, um seinen Widerstand vor und nach dem Durchleiten ihres Stromes zu bestimmen.

---

[1]) Edlund, Pogg. Ann. **129**, p. 15, 1866*; Arch. N. Sér. **27**, p. 269, 1866*.

Die Brückenleitung der Wheastone'schen Combination wurde 0,3
cunden nach der Umschaltung durch ein bei derselben losgelöstes
i seiner Schwingung in einen Quecksilbernapf eintauchendes Pend
schlossen. Hierdurch wurden länger dauernde Schliessungen und d
durch etwa hervorgerufenen störenden thermoelektrischen Erwärmu
n des Drahtes und der Contactstellen möglichst beseitigt. — Der Dra
ır mit einem Kasten umgeben, dessen Temperatur an drei verschied
n Stellen durch Thermometer bestimmt wurde. — Wurde derselbe m
wärmtem Wasser gefüllt, so konnte man zugleich an der Aenderu
r Lage des Spiegels die einer bestimmten Temperaturerhöhung d
ahtes entsprechende Ausdehnung desselben messen. Um endlich d
ziehung zwischen der Temperatur der Drähte und ihrem Widersta
bestimmen, wurden sie um vier in einem Quadrat durch zwei Hol
heiben hindurchgesteckte und mit Kautschuk bedeckte Glasstäbe he
ıgewickelt und ihre Enden durch zwei Klemmschrauben mit zwei dick
die eine Holzscheibe eingefügten Messingdrähten verbunden. D
nze Vorrichtung wurde in ein Wasserbad gesenkt, dessen Temperat
rch zwei Thermometer angegeben wurde und so in die oben beschri
ne, mit Pendel u. s. f. versehene Wheatstone'sche Drahtcombinati
ıgefügt. Der Widerstand der Messingdrähte konnte hierbei vernach
ssigt werden. — Endlich wurde vermittelst einer Tertienuhr die Ab
hme der Verlängerung der Drähte gemessen, wenn der erwärmend
rom 0,36 Secunden unterbrochen war. — Vor den Versuchen wurde
e Drähte 10 bis 15 Stunden in einem Luftbade auf 100° erwärmt, u
uernde Aenderungen des Leitungswiderstandes bei späteren Erwärmu
n zu beseitigen. Mittelst dieser Beobachtung wurden z. B. an eine
512 mm dicken Platindraht bei einer Spannung von 1,21 kg folgend
sultate erhalten:

Bei 17,7° C. betrug der Widerstand des Drahtes 15,62 Rheostate
nheiten. Als der erwärmende Strom ihn durchfloss, zeigte der Spieg
ne Verschiebung um $n = 43,5$ Scalentheile; 0,36 Secunden nach de
ffnen desselben um 42,3 Scalentheile. Wurde der Widerstand eb
lls 0,36 Secunden nach dem Oeffnen bestimmt, so ergab er sich glei
5,7 Rheostateneinheiten. Wurde ferner der Draht in dem Holzkast
ı Wasserbade erwärmt, so entsprach seine Ausdehnung für je 1° C. i
ittel 1,7315 Scalentheilen. Danach wurde der Draht um die Glass
n gewickelt und sein Leitungswiderstand bei verschiedenen Temperatu
estimmt. Derselbe änderte sich von 17,65 bis 41,2° im Verhältniss v
),08 : 26,89, so dass die oben beobachtete Aenderung von 15,62 b
5,7 einer Temperaturerhöhung von 17,7 bis 41,38 = 23,68° entsprac
ie beobachtete Verlängerung zur Zeit der Bestimmung des Widersta
s um 42,3 Scalentheile hätte aber einer Temperaturerhöhung u
2,3 1,7315 = 24,43° entsprochen, so dass also die Verlängerung d
rahtes im Verhältniss zu der beobachteten Temperaturerhöhung (23,68°
s war.

Da die Resultate bei den zwei verschiedenen Spannungen des Drah-
s fast gleich ausfielen, konnten sie nicht von der Verminderung seiner
lasticität herrühren.

Andere Versuche[1]) mit einem ähnlichen, nur festeren Apparat, bei
elchem der Draht sich in einem Zinkkasten mit doppelten Wänden be-
nd, dessen Zwischenräume mit Wasser von 100° gefüllt waren und die
sernen Träger mit kaltem Wasser abgekühlt wurden, ergaben ein analo-
s Resultat. Nach derartigen Versuchen an zwei 0,3039 und 0,400 mm
cken Eisendrähten und einem 0,323 mm dicken Messingdraht sollen
ch die Drähte beim Durchleiten des Stromes neben ihrer Ausdehnung
Folge der Erwärmung noch durch eine besondere mechanische Wir-
ng des Stromes verlängern. Diese mechanische Verlängerung soll, etwa
demselben Verhältniss wie die thermische Verlängerung, nur allmäh-
h verschwinden.

Bei einem anderen Versuche von Edlund wurde durch einen Pla-
draht oder einen Eisendraht in dem eben beschriebenen Apparate ein-
al ein Strom geleitet, während er durch einen vermittelst eines Ventila-
rs erzeugten Luftstrom abgekühlt wurde, und sein Widerstand bestimmt.
dann wurde derselbe Draht mit Eiderdaunen umgeben und wiederum
n Strom hindurchgeleitet, bis er denselben Widerstand zeigte. Die
romstärken verhielten sich in beiden Fällen wie $tg\, 48^0\, 55' : tg\, 26^0\, 54'$
d die Verlängerungen betrugen 54 und 48,5 Scalentheile. — Mit Rück-
ht auf die Abkühlung des Drahtes in der Zeit zwischen dem Durch-
ten des Stromes und der Widerstandsbestimmung, durch welche sich der
aht um eine durch besondere Versuche bestimmte Länge verkürzte,
ducirt sich der Unterschied beider Verlängerungen von 5,5 auf 2,8 Sca-
ntheile. Bei gleichem Widerstande und bei gleicher Temperatur des
ahtes soll also nach Edlund der stärkere Strom ihn mehr ausgedehnt
ben, als der schwächere.

Bei diesen Versuchen ist zu beachten, dass die mechanische Stro-
swirkung ebenso langsam, wie die Ausdehnung der Drähte durch
e Wärme verschwinden soll. Dann dürfte der indirecte Schluss von
m Leitungswiderstand der Drähte auf ihre mittlere Temperatur nicht
nz sicher sein, da z. B. schon beim Umwickeln der Drähte um die
lasstäbe des Apparates zur Widerstandsmessung ihr Widerstand ein
nderer werden kann, als wenn sie gerade ausgespannt sind. Wenn fer-
er die vom Strom erwärmten Drähte von aussen abgekühlt werden und
re mittlere Temperatur dieselbe ist, wie die eines durch seinen ganzen
uerschnitt hindurch gleichmässig erwärmten Drahtes, so braucht darum
ie Verlängerung in beiden Fällen noch nicht unbedingt dieselbe zu sein.
ndlich könnten auch wohl beim Durchleiten des Stromes durch den
raht sowohl in Folge der Erwärmung desselben, wie der ihn haltenden

[1]) Edlund, Pogg. Ann. 131, p. 337, 1867*.

und mit den Neusilberdrähten verbundenen Klemmen thermoele
torische Kräfte auftreten, welche beim Einschalten in die Wheats
sche Drahtcombination zu der elektromotorischen Kraft der Da
schen Säule hinzutreten und die Genauigkeit der Widerstandsbesti
beeinträchtigen können.

476 Um diesen Fehlerquellen zu entgehen, bestimmte H. Strein §. 474) die Länge von Drähten, welche in der ebendaselbst erwäh aufgehängt und auf ihrer Oberfläche mit Stearin bedeckt waren, während ein Strom hindurch geleitet, dann während sie von au wärmt wurden, in dem Moment, in welchem in beiden Fällen ger Stearin auf ihrer Oberfläche schmolz, resp. nach der Abkühlun wurde.

Zur Bestimmung der Längenveränderung der Drähte wurde dem aufgehängten Draht ein 1 m langes, dickwandiges, zur Ver der Erwärmung mit Wasser gefülltes und durch einen Pappschi der Strahlung geschütztes Glasrohr, auf welchem zwei Messinga und nieder geschoben werden konnten, vertical an der Wand b Jeder Arm trug einen Schlitten, der zwischen Stahlpfannen einen Spitzen in der Verticalebene auf und nieder zu bewegenden Büg an welchem zugleich ein Spiegel befestigt war. Der obere Büg eine nach abwärts, der untere eine nach aufwärts gerichtete Sta welche resp. gegen den den Draht tragenden Messingkopf und die drückten, die unterhalb die den Draht belastenden Gewichte tru Verlängerungen des Drahtes bei dem Erwärmen, sei es von aus es durch einen hindurchgeleiteten Strom, wurden durch die mitte und Fernrohr beobachteten Ablenkungen der Spiegel bestimmt wurden die Spitzen an den Bügeln vermittelst eines Sphärometers Bestimmtes gehoben und die entsprechenden Spiegelablenkungen sen. Wiederum wurde so die Verlängerung des Drahtes bestim an schlechtleitenden, in Glashüllen eingelötheten Eisendrähten hi mal als er von aussen erwärmt wurde, bis der Stearinüberzug ab und dann erkaltete, bis letzterer gerade erstarrte (bei 52,9°), sod der Strom hindurchgeleitet wurde und der Stearinüberzug gerade ab (55,5). Die Ausdehnung des Drahtes durch die äussere Erwärmun bis zu dieser Temperatur konnte aus der Ausdehnung bis zu 5 rechnet werden.

Es konnte berechnet werden, dass die durch die Erwärm Eisendrähte u. s. f. erzeugten Verlängerungen der Drähte nur 0 0,024 mm betrugen. Ebenso waren die Differenzen bei den Me nie grösser als 0,012 mm, was bei dem Kupferdraht 1° C. Tempe derung entsprach. Der grösste Fehler betrug 0,026 mm. Die nungen von der Zimmertemperatur (17 bis 18°) bis zur Schmel ratur des Stromes waren:

	durch Erwärmung von aussen a	durch Erwärmung durch den Strom b	$100\,(b-a)/a$
Messing, hart	0,366	0,419	+14,5
Kupfer, hart I.	0,343	0,396	15,4
„ „ II.	0,338	0,403	19,2
„ weich	0,345	0,384	11,2
Platin, hart	0,153	0,192	25,5
Eisen, weich I.	0,227	0,290	27,3
„ „ II.	0,241	0,284	17,8
„ hart I.	0,256	0,288	12,8
„ „ II.	0,255	0,291	14,1
Stahl, weich	0,233	0,283	21,5
„ hart I.	0,244	0,242	— 0,8
„ „ II.	0,237	0,244	+ 2,9
„ „ III.	0,235	0,242	2,9

Die Drähte werden also durch den Strom über die Grenze der Fehler hinaus stärker ausgedehnt, als durch die gleiche Erwärmung von aussen. Nur beim harten Stahl verschwindet diese besondere Ausdehnung durch den Strom, obgleich sie beim weichen Stahl, der so ziemlich denselben Ausdehnungscoëfficienten hat, sehr merklich ist.

Wir haben schon §. 474 erwähnt, dass auch bei diesen sorgfältigen 477
Versuchen die Temperatur im Inneren des Drahtes beim Durchleiten des Stromes höher ist, als die der Oberfläche, so dass das Schmelzen des Stearins kein Maass für eine mittlere Temperatur abgiebt.

In der That hat Basso[1]) nach den Formeln von Fourier die Wärmevertheilung im Inneren der Drähte und die Verlängerung unter der Voraussetzung berechnet, dass dieselbe nur durch die Erwärmung bedingt ist, wobei freilich die Unsicherheit der Péclet'schen Gesetze der Abkühlung von aussen eine völlig genaue Betrachtung kaum ermöglicht. Die für zwei vom Strome durchflossene Eisen- und Kupferdrähte derart berechnete und die mittelst des Kathetometers beobachtete Verlängerung war sehr nahe gleich (z. B. 1,667 bis 1,805 und 1,794).

Um die erwähnten Einflüsse ganz zu beseitigen hat F. Exner[2]) den 478
zu untersuchenden Draht oben festgeklemmt und zur Hälfte mit einer (mit kaltem Wasser gefüllten) Glasröhre umgeben. Dieselbe war unten

---

[1]) Basso, Nature 3, p. 218, 304, 1879*; Beibl. 3, p. 630*. — [2]) F. Exner, Pogg. Ann. Ergzbd. 7, p. 431, 1876*; Wien. Ber. [2] 71, p. 761, 1875*.

mit einem Kork verschlossen, durch welchen der Draht leicht hindurchging. Unterhalb trug er eine mit Gewichten belastete Schale, von der ein Leitungsdraht in einen Quecksilbernapf führte und die unterhalb in eine Spitze endete, welche auf einen um einen festen Punkt drehbaren und einen Spiegel tragenden Hebel drückte. Die Verlängerungen des Drahtes wurden an dem Spiegel mittelst Scala und Fernrohr abgelesen. Ein Strom von gleicher Intensität wurde abwechselnd durch die obere freie und die untere abgekühlte Hälfte des Drahtes geleitet. Trotzdem man sich überzeugt hatte, dass eine irgend wie merkliche Abzweigung des Stromes in das Wasser nicht stattfand, betrugen die Verlängerungen der unteren abgekühlten Hälfte des Drahtes für hartes und weiches Kupfer, hartes Platin, hartes und weiches Eisen, harten und weichen Stahl, hartes Messing nur 1,6 bis 2,2 Proc. von denen der nicht abgekühlten Hälfte. War die untere Hälfte nicht abgekühlt, so waren die Ausdehnungen beider Hälften durch den Strom die gleichen. — Einwände gegen diese Versuchsmethode, dass der Draht eben erst durch den Strom erwärmt werden müsse, damit seine Molecüle in Wärmeschwingungen geriethen, die durch den Strom gerichtet würden[1]), sind dadurch hinfällig, dass doch schon bei gewöhnlicher Temperatur die Molecüle Wärmeschwingungen machen.

Bei anderen Versuchen hat F. Exner[2]) einen durch Gewichte gespannten, 0,1 bis 0,2 mm dicken, 600 mm langen Draht einmal während des Hindurchleitens eines starken Stromes und dann während des Erwärmens von aussen durch eine mittelst eines Bunsen'schen Brenners geheizte doppelwandige, ihn umgebende Röhre dadurch auf gleiche mittlere Temperatur gebracht, dass er in letzterem Fall die Erwärmung so regulirte, dass der Widerstand beim Hindurchleiten eines sehr schwachen Stromes der gleiche war, wie bei dem des starken Stromes. Der Draht war wiederum unten an einem mit einem Spiegel versehenen Hebel befestigt, in welchem mittelst Scala und Fernrohr die Verlängerung des Drahtes in beiden Fällen abgelesen wurde. Sie erwies sich hier bei Drähten von hartem Platin, Kupfer, Eisen, Stahl als gleich; die Differenzen schwankten abwechselnd nach beiden Seiten um höchstens 3 Proc.

Endlich hat Blondlot[3]) in sehr sinnreicher Art die Nichtexistenz der galvanischen Verlängerung bewiesen.

Ein dünnes, sorgfältig ausgeglühtes Band von Messing oder Neusilber wird abwechselnd nach der einen und anderen Seite je um 45 Grad umgebogen, so dass man eine Art viereckiger Spirale mit etwa 200 Winkeln erhält. Dieselbe wird am oberen Ende befestigt und unten mit einem verticalen Spiegel versehen. Leitet man durch die Spirale einen Strom

---

[1]) Edlund, Pogg. Ann. 158, p. 148, 1876*. — [2]) F. Exner, Wied. Ann. 2, p. 100, 1877*; Wien. Ber. 75 [2], p. 373, 1877*. — [3]) Blondlot, Compt. rend. 87, p. 206, 1878*; Beibl. 2, p. 659*.

von 8 Bunsen'schen Elementen, der darin eine absolute elektromagnetische Dichtigkeit gleich 37 besitzt, so bemerkt man mittelst Scala und Fernrohr keine Drehung des Spiegels. Die Spirale bleibt sich selbst ähnlich, so dass die Quer- und Längsausdehnung einander proportional und nur der Erwärmung zuzuschreiben sind. Eine besondere galvanische Längsänderung, welche die Winkel an den Biegungen ändern würde, ist demnach nicht nachzuweisen, obgleich man noch eine Ausdehnung von $5 . 10^{-8}$ m auf den Meter hätte beobachten können. Sind die Metallbänder nicht gut ausgeglüht, so dreht sich der Spiegel in Folge der ungleichen Wärmeausdehnung nach verschiedenen Richtungen. Auch müssen die Zuleitungsdrähte an den Enden des Bandes so angelöthet sein, dass der Strom völlig in der Längsrichtung desselben verläuft.

Bei einem momentanen Durchleiten des Stromes durch einen Draht, bei welchem eine Erwärmung kaum eintritt, ist keine Ausdehnung desselben wahrzunehmen[1]).

Hierdurch ist die von der Erwärmung unabhängige galvanische Ausdehnung der Drähte widerlegt.

Die Versuche von Doppler[2]), welche die Verkürzung einer 2 bis 481
3 Fuss langen Messingröhre beim Durchleiten des Stromes nachweisen sollten, sind nicht bestätigt worden.

Ebensowenig hat sich indirect eine Structurveränderung von Silber-, Gold-, Gold-Silber und Neusilberdrähten beim Durchleiten von Strömen von 2 Bunsen'schen Elementen während 6 Tagen durch Aenderung ihrer Leitungsfähigkeit nachweisen lassen[3]).

Leitet man einen so starken Strom, z. B. von 60 Grove'schen Elementen durch einen Draht, dass er ins Glühen geräth und schmilzt, so zerreisst er an einer Stelle und die zwei in Kugeln endigenden Hälften werden fortgeschleudert[4]).

Ein Platindraht, welchen man in eine Furche in einer Porcellanplatte legt und durch einen starken Strom schmilzt, wird dabei dicker und zerreisst mit einem trocknen Geräusch. Ein Bleidraht verhält sich ebenso, zerspringt aber ohne einen Ton von sich zu geben, und überzieht sich dabei mit einer Oxydhaut. Diese Wirkungen, welche denen bei der elektrischen Batterieentladung ähnlich sind, können zum grossen Theil auch durch die Tendenz der geschmolzenen Metalle, Tropfenform anzunehmen[5]) und durch den bei dem Zerreissen der geschmolzenen Drähte auftretenden Funken bedingt sein[6]).

---

1) Righi, N. Cimento 7, p. 116, 1880*; Beibl. 4, p. 797*. — 2) Doppler, Pogg. Ann. 46, p. 128, 1839*. — 3) Matthiessen, Rep. Brit. Assoc. 1863, p. 126*; entgegen Schröder van der Kolk, Pogg. Ann. 110, p. 452, 1860*. — 4) Van Breda, Compt. rend. 23, p. 462, 1846*; Pogg. Ann. 70, p. 333*. — 5) Grove, Arch. 4, p. 168*; Pogg. Ann. 63, p. 430, 1844*. — 6) Versuche von Fusinieri (Arch. 5, p. 816, 1845*, de la Rive ibid.), wonach in einer aus zusammengelötheten Kupfer- und Zinkplatten mit Tuchscheiben aufgebauten Volta'schen Säule sich die Plattenpaare bei längerer Schliessung

b. Nichtmetallische Leiter.

482 Auch in den flüssigen, nichtmetallischen Leite durch den galvanischen Strom Wärme erzeugt [1]), und zwar um je grösser ihr Widerstand ist.

So wird z. B. eine recht verdünnte Lösung eines Salzes, z einigen Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Kali oder salp rem Ammoniak versetztes Wasser, durch den Strom einer 100 Batterie leicht zum Kochen erhitzt [2]). Benetzt man einen Docht ser und verbindet durch ihn die Pole einer Säule, so zeigt ein in eingesenktes Thermometer sogleich eine Wärmeentwickelung a rend sich die Temperatur eines mit Wasser gefüllten Glasrohres Dicke des Dochtes kaum ändert [3]).

Wird eine vom Strom durchflossene Wasserschicht durch ein Diaphragma in zwei Abtheilungen getheilt, so erwärmt sich ents das Diaphragma stärker, als die neben liegenden Wasserschichte

483 Bei der Untersuchung der Gesetze der galvanischen Wär gung in Flüssigkeiten bieten sich häufig Schwierigkeiten dar, len Fällen an den Elektroden ein Theil der Wärme auf die rung der in den Elektrolyten enthaltenen Körper aus dem flü den gasförmigen Zustand verwendet wird. Deshalb ist z. B. g die Temperatur von verdünnter Schwefelsäure, welche zwisch elektroden zersetzt wird, am niedrigsten an der negativen wo sich das meiste Gas (Wasserstoff) entwickelt, höher an d ven (Sauerstoff-) Elektrode, und am höchsten in der Mitte beiden [4]).

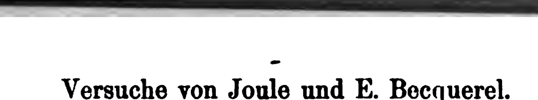
In anderen Fällen treten Aenderungen der Concentratio Elektroden ein, oder die bei der Elektrolyse ausgeschiedenen Sto chemisch auf einander, wie z. B. der Wasserstoff durch die Sal der Grove'schen Kette oxydirt wird. Wir werden diese Wär nungen in dem Capitel „Wärmewirkungen bei der Elektro trachten.

484 Um die Gesetze der Wärmeentwickelung in den Elektroly stimmen, muss man deshalb die Temperatur derselben mögl

---

krümmen sollten, so dass sich die Oberfläche des Zinks ausböhlt Kupfers nach aussen bog, können ganz secundär von der durch erzeugten Temperaturerhöhung und ungleichen Ausdehnung der P rühren.

[1]) Bunzen, Gilb. Ann. 25, p. 149, 1807*. — [2]) Davy, Phil. T 1, p. 47*; Gilb. Ann. 28, p. 187*. — [3]) De la Rive, Bibl. univ. 1829*; Pogg. Ann. 15, p. 265*; Arch. 2, p. 504*. — [4]) Bunzen, L.



rnt von den Elektroden untersuchen, oder auf irgend eine Weise die ənselben auftretenden secundären Wärmewirkungen compensiren.

Dies ist von Joule[1]) geschehen. Als derselbe Kupfervitriollösung :hen Kupferelektroden der Einwirkung eines Stromes aussetzte, löste an der positiven Elektrode ebenso viel Kupfer auf, wie sich an der tiven abschied, und die dadurch erzeugten entgegengesetzten therıen Erscheinungen hoben sich gerade auf, da das gelöste und abgedene Kupfer nahezu gleiche Structur haben. Die Concentrationsändeen an den Elektroden haben ebenfalls wenig Einfluss, so dass die ırmung der Flüssigkeit von den Erscheinungen an den Elektroden zu unabhängig ist. Nach Beobachtung der Intensität des Stromes, ›pecifischen Wärme der Lösung und des sie enthaltenden Gefässes, › der abkühlenden Wirkung der umgebenden Luft konnte die in der inheit in ihr erzeugte Wärmemenge bestimmt werden. Aus der Mesdes Widerstandes der Lösung zwischen den Elektroden folgte, dass, dieselbe sich wie ein gewöhnlicher Draht verhielte, jene Wärmemenge h 5,88 hätte sein müssen. Der directe Versuch ergab die Wärme-;e 5,5.

So ist auch in elektrolysirbaren Körpern die durch den galvanischen n erzeugte Wärmemenge ebenso gross wie in den Metallen, d. i. sie em Widerstande der Elektrolyte und dem Quadrate der Strominten- direct proportional. — Vorausgesetzt ist hierbei, dass keine durch ıdäre Processe verursachten Wärmeerscheinungen auftreten.

485 Dieses Resultat ist von E. Becquerel[2]) unter Anwendung grösserer ichtsmaassregeln bestätigt worden. Er füllte einen Platintiegel mit · Lösung von 4 g Zinkvitriol oder Kupfervitriol in 20 g Wasser und te in die Lösungen zwei Zink- oder Kupferplatten, die mit den Polen Säule verbunden waren. Die Intensität des Stromes dieser letzteren le durch ein Voltameter, die Erwärmung der Lösungen durch ein h den Deckel des Platintiegels hindurch gestecktes Thermometer əssen.

Bezeichnet I die Stromintensität, ausgedrückt in Cubikcentimetern welche im Voltameter entwickelt werden, W die in der Lösung erte Wärmemenge, so erhielt E. Becquerel unter Anderem:

Zinkvitriollösung			Kupfervitriollösung		
I	W	W/I^2	I	W	W/I^2
2,001	0,864	0,216	1,234	0,653	0,428
3,705	3,027	0,220	4,143	5,190	0,302
5,487	6,118	0,203	7,504	17,961	0,319
			8,583	30,433	0,412

[1]) Joule, Phil. Mag. 19, p. 274, 1841*. — [2]) E. Becquerel, Ann. de Chim. : Phys. [3] 9, p. 54, 1843*.

Also auch hier sind die in der Lösung erzeugten Wärmemengen den Quadraten der Stromintensität proportional.

Aus den Versuchen berechnet sich als Mittel, dass ein Strom, welcher in der Zeiteinheit im Voltameter 1 ccm Knallgas entwickelt, in derselben Zeit

in der Kupfervitriollösung 0,2132
" " Zinkvitriollösung 0,3654

Wärmeeinheiten erzeugt.

Nach den früheren Versuchen von E. Becquerel werden in Platindrähten von gleichem Widerstand mit jenen Lösungen durch denselben Strom in derselben Zeit die Wärmemengen 0,0261 und 0,0320 entwickelt, welche nicht allzusehr von jenen Wärmemengen in den Lösungen verschieden sind.

486 Die soeben aufgestellten Erwärmungsgesetze behalten ihre Gültigkeit für die Wärmeerscheinungen in den Ketten selbst. Indess sind sie daselbst durch die chemischen Vorgänge an den Elektroden modificirt, welche besondere Wärmeerscheinungen bedingen.

Sehen wir von diesen speciellen Verhältnissen ab, so entsprechen die Wärmeerzeugungen im ganzen Schliessungskreise zunächst folgenden Bedingungen:

Bezeichnet man mit

E die elektromotorische Kraft der Kette,

I_1, I_2, I_3 die Intensitäten der die verschiedenen Theile ihrer Leitung durchfliessenden Ströme,

r_1, r_2, r_3 die Widerstände der einzelnen Theile,

so ist die gesammte in der Schliessung entwickelte Wärme

$$W = const\,(I_1^2 r_1 + I_2^2 r_2 + \cdots) = const\,\Sigma I^2 r.$$

Wir berücksichtigen hierbei zunächst noch nicht die an den Berührungsstellen heterogener Körper in der Schliessung auftretenden Wärmeerscheinungen, sowie die Wärmeverluste, welche event. dadurch bedingt sind, dass ein Theil der Wärme auf mechanische Arbeit im Stromkreise verwendet wird.

Ist der Schliessungsbogen einfach und nicht verzweigt, so ist die Intensität I in allen Theilen der Leitung die gleiche. Bezeichnet dann R die Summe aller Widerstände im Schliessungskreise, so ist

$$W = (I^2 R)\,const.$$

Da $I = E/R$ ist, so ergiebt sich hieraus

$$W = I.E\,const = \frac{E^2}{R}\,const.$$

Bei gleichbleibender elektromotorischer Kraft ist also die gesammte, im Stromkreise erzeugte Wärme der Intensität des Stromes direct proportional.



Aus der Formel $W = I \, . \, E$ folgt unmittelbar, dass mit Verkleinerung des Widerstandes des Schliessungskreises der Säule, also mit wachsendem I bei gleichbleibender elektromotorischer Kraft, die in demselben entwickelte gesammte Wärmemenge bis ins Unendliche wachsen kann, indem gleichzeitig die Intensität, also auch der in der Säule vor sich gehende chemische Process, zunimmt. In einem einzelnen, in den Schliessungskreis eingefügten Leiter vom Widerstand r tritt indess ein Maximum der Wärmeentwickelung ein. Die in demselben erzeugte Wärmemenge ist nämlich $w = I^2 r = E^2 r / (r_0 + r)^2$, wo r_0 der Widerstand der unveränderlichen Schliessung ist. Hier erreicht w ein Maximum, wenn $r_0 = r$ ist, also $I = \frac{1}{2} E / r$. — Dieses Maximum hat Poggendorff[1]) nachgewiesen, indem er in den Schliessungskreis einer Grove'schen Kette, dessen Widerstand gleich 18,12 Einheiten des Rheostatendrahtes war, drei Platindrähte von den Widerständen 9,06; 18,12; 27,18 einfügte. Diese Drähte befanden sich in einem Thermometer von der §. 456 beschriebenen Construction. Die Temperaturerhöhungen desselben in gleichen Zeiten entsprachen den Zahlen 28, 34,1 und 30,8.

Finden in dem Schliessungskreise chemische Processe statt, so stehen die bei denselben auftretenden Wärmeveränderungen in nahem Zusammenhange mit der Wärmeerzeugung im sonstigen Schliessungskreise. Wir werden diese Verhältnisse im Capitel Elektrolyse näher betrachten.

2. Erwärmung und Erkältung der Berührungsstellen heterogener Theile des Schliessungskreises.

Während die Erwärmung der verschiedenen Stellen jedes einzelnen Leiters im Schliessungskreise einer Säule dem von Joule gegebenen Gesetze folgt, weicht die Temperaturveränderung der Berührungsstellen heterogener Leiter wesentlich davon ab. 487

Leitet man nach Peltier[2]) einen schwachen Strom durch einen 5 mm dicken Stab, welcher aus einem Wismuth- und Antimonstäbchen zusammengelöthet ist, und berührt die Löthstelle beider mit einem, mit einem Galvanometer verbundenen Thermoelement, so zeigt sich die Löthstelle bedeutend kälter, als jedes der zwei zusammengelötheten Metalle, wenn der Strom der positiven Elektricität von dem Wismuth zum Antimon fliesst, bedeutend wärmer dagegen, wenn er durch dieselbe vom Antimon zum Wismuth fliesst.

---

1) Poggendorff, *Pogg.* Ann. **73**, p. 337, 1848*. — 2) Peltier, Ann. de Chim. et de Phys. **56**, p. 371, 1834*; *Pogg.* Ann. **43**, p. 324* (bei Peltier ist die Angabe der Stromesrichtung unrichtig, vergleiche Dove's Repert p. 353*).

Um dies zu zeigen, kann man zwei Stäbe von Wismuth WW' und Antimon AA' (Fig. 117) kreuzweise über einander legen und die einen Enden W' und A' dieses Kreuzes mit den Polen der Säule verbinden. Nach Aufhebung der Schliessung verbindet man die Enden W und A mit den Enden des Drahtes eines Galvanometers und erhält je nach der Richtung des Stromes der Säule einen eine Erwärmung oder Erkältung der Kreuzungsstelle der Stäbe anzeigenden Ausschlag seiner Nadel. Diese Vorrichtung bezeichnet man gewöhnlich mit dem Namen des Peltier'schen Kreuzes.

Fig. 117.

Man kann auch nur das eine Ende W (Fig. 118) eines aus Wismuth und Antimon zusammengesetzten Stabes WA mit dem einen Pol einer Säule S und dem einen Ende des Drahtes des Galvanometers G vereinen.

Fig. 118.



Verbindet man das Ende A des Stabes mit einem Quecksilbernäpfchen, in welches man abwechselnd einen vom anderen Pol der Säule und einen vom anderen Ende des Galvanometerdrahtes kommenden Draht einlegt, so erhält man ein ähnliches Resultat, wie mit dem Peltier'schen Kreuz.

488 Auch direct kann man die Temperaturänderung der Löthstelle nachweisen, indem man einen aus Wismuth und Antimon zusammengelötheten Stab in die Kugel eines Riess'schen Luftthermometers luftdicht einsetzt. Beim Durchleiten eines schwachen Stromes in der Richtung vom Wismuth zum Antimon bemerkt man ein Steigen der Flüssigkeitssäule des Thermometers, d. i. eine Erkältung, beim Durchleiten in entgegengesetzter Richtung ein Fallen derselben, d. i. eine Erwärmung. — Diese Wärmeänderungen an der Löthstelle sind also so bedeutend, dass sie die Wärmemenge überwiegen können, welche von den ganzen übrigen, im Luftthermometer befindlichen Theilen der Stäbe an die Luft abgegeben wird.

Man kann durch die Erkältung der Löthstelle von Wismuth und Antimon sogar Wasser zum Gefrieren bringen.

Man bohrt hierzu nach Lenz[1]) in die Löthstelle zweier conaxialer äbe von Wismuth und Antimon von $2^1/_2$ cm im Quadrat Querschnitt id $11^1/_2$ cm Länge ein kleines Loch, welches man mit Wasser füllt. Der nze Apparat wird durch Eis auf 0° abgekühlt, und sodann der Strom nes einzelnen Grove'schen Elementes von etwa 10 qdm Platinoberfläche ährend 5 Minuten in der Richtung vom Wismuth zum Antimon hindurch leitet. Das Wasser gefriert nicht nur, sondern das gebildete Eis er-ltet sich sogar auf — 4,5° C.

Bei Anwendung anderer Metalle treten die Temperaturverschieden- 489
iten an der Löthstelle lange nicht so bedeutend hervor, und die Er-rmung und Erkältung der Löthstelle äussert sich meist nur dadurch, ss letztere etwas mehr oder weniger erwärmt wird, als die Metallstäbe, lche in ihr zusammentreffen. In dieser Art hat schon Children[2]) obachtet, als er die Poldrähte einer sehr starken Säule in zwei mit ich viel Quecksilber gefüllte Thonschalen senkte und beide Schalen rch einen dünnen Platindraht verband, welcher durch den Strom ins ühen kam, dass sich das mit dem negativen Pol der Säule verbundene ecksilber stärker (um 121° F.) erhitzte, als das mit dem positiven Pol selben verbundene (um 112° F.).

In Betreff der Stärke des betrachteten Phänomens kann man die talle in eine der thermoelektrischen völlig identische Reihe stellen, mlich:

Wismuth,	Blei,	Gold,	Eisen,
Neusilber,	Zinn,	Silber,	Antimon.
Platin,	Kupfer,	Zink,	

Leitet man den Strom durch die Löthstelle zweier dieser Metalle, so tt Erkältung ein, wenn die positive Elektricität von dem erst genann-n zu dem später genannten Metall fliesst, im umgekehrten Fall zeigt ch eine Erwärmung der Löthstelle. Diese Erscheinungen sind um so ärker, je weiter die Metalle in der Reihe von einander stehen[3]).

Die Gesetze der Erwärmung und Erkältung der Löthstelle sind zuerst 490
on v. Quintus Icilius und Frankenheim studirt worden.

von Quintus Icilius[4]) leitete den durch eine Tangentenbussole emessenen Strom einer Hydrosäule durch eine Thermosäule von 32 Wis-uth-Antimonelementen. Nach je 9 Secunden wurde die Thermosäule on der Hydrosäule losgelöst und dafür mit einem Spiegelgalvanometer erbunden, und dessen Ablenkung bestimmt. Dann wurden die Säulen ieder 9 Secunden lang mit einander verbunden u. s. f.

---

[1]) Lenz, Pogg. Ann. 44, p. 342, 1838*. — [2]) Children, Phil. Trans. 315, 2, p. 372*, Gilb. Ann. 52, p. 369*. — [3]) Vergl. auch E. Becquerel, nn. de Chim. et de Phys. [3] 20, p. 60, 1847*. — [4]) v. Quintus Icilius, ogg. Ann. 89, p. 377, 1853*.

Hierbei wird zunächst durch die allgemeine erwärmende Wirkung Stromes die ganze Thermosäule mit allen ihren Löthstellen gleichm erwärmt. Diese Erwärmung kann für sich keinen Strom beim Ums gen der Verbindungen hervorbringen. Dann wird durch die beso Wirkung des Stromes beim Uebergang aus dem einen Metall in da dere die eine Hälfte der Löthstellen erwärmt, die andere erkältet, die so entstehende Temperaturdifferenz erzeugt einen Strom. Aus sorgfältigen Versuchen folgt, dass die am Galvanometer gemessene tensitäten der Thermoströme, mithin die **Erwärmungen und Erk tungen der Löthstellen den Intensitäten der durch die Ther säule geleiteten Ströme direct proportional sind.**

491 Presst man [illegible] uth- und Antimonstab mit ihren Ende nur zusam [illegible] durch den Thermostrom nachge sene Temperatu [illegible] stellen mit steigender Stromint des hindurchgel [illegible] as schneller zu, wohl weil durc Erwärmung der [illegible] Contacte sich ändern. Werden selben überall z [illegible] findet dies nicht statt[1]).

492 Franken [illegible] en 2 bis 3 mm dicken Wismuth- Antimonstab zu [illegible] en Kreuz und verband zwei be barte Enden dess [illegible] n einer Säule unter Einschaltung e Rheostaten und einer Tangentenbussole. Die beiden anderen Enden den mit einem Galvanometer mit astatischer Nadel verbunden, an chem während des Durchleitens des Stromes durch das Kreuz die In sität des Thermostromes abgelesen wurde. Der Versuch wurde je zwei bei derselben Intensität des Stromes der Säule angestellt, und dabei Richtung derselben umgekehrt.

Ist a die Temperaturerhöhung der Löthstelle durch die nach Joule'schem Gesetz stattfindende Erwärmung der ganzen Leitung; b von der Richtung des Stromes abhängige Temperaturänderung der L stelle, welche bei entgegengesetzter Stromesrichtung als gleich und gegengesetzt angenommen wird; C eine Constante; sind i und i_1 die beiden Stromesrichtungen am Galvanometer beobachteten Intensitäten Thermoströme, so ist:

$$i = C(a + b), \qquad i_1 = C(a - b),$$

$$a = \frac{i + i_1}{2C}, \qquad b = \frac{i - i_1}{2C}.$$

Versuche mit verschiedenen Kreuzen aus Stäben von Wismuth timon, Wismuth-Kupfer, Kupfer-Eisen und Neusilber-Eisen, bei die Intensitäten I der erwärmenden Ströme innerhalb des Verhäl

1) Buff, Pogg. Ann. 155, p. 96, 1875*. — 2) Frankenh 91, p. 161, 1854*.

7 geändert wurden, ergaben, dass der Werth a dem Quadrat der nsität, der Werth b der Intensität des Stromes der Säule direct proional ist. So bestätigt sich sowohl das Joule'sche Gesetz, als auch von v. Quintus Icilius gefundene Resultat. Bei verschieden dicken en nimmt die Erwärmung a mit zunehmender Dicke ab, während Werth b nahezu von der Dicke unabhängig ist.

Indess ist bei diesen Versuchen ein erheblicher Fehler, dass ein Theil Hauptstromes durch die Contactstelle sich noch in das Galvanometer zeigen kann. Verbindet man das Galvanometer erst nach dem Oeffdes Hauptstromes (den man etwa 30 Secunden hindurch leitet, damit von dem Peltier'schen Phänomen unabhängige Erwärmung a der lle nicht zu gross wird, wodurch Fehler entstehen können) durch Wippe mit dem Kreuz, und beobachtet den ersten Ausschlag der el, so erhält man ganz richtige Resultate. Die Peltier'sche Temturänderung der Löthstelle, resp. die Intensität des entsprechenden rmostroms, ist selbst bei Steigerung der Stärke des Hauptstromes im ältniss von etwa 1 : 11 der letzteren proportional [die Quotienten er schwanken, z. B. wenn die Erwärmung a nicht zu sehr hervortritt, zwischen den Zahlen 18,48 und 19,98, unabhängig von der Reihene der Intensitäten] [1]).

Ist I die Intensität des die Löthstelle zweier Metallstäbe durch- 493
ssenden Stromes, so ist hiernach die gesammte, an der Löthstelle entkelte Wärme, je nach der Richtung des Stromes:

$$W = \alpha I^2 \pm \beta I,$$

α und β Constante sind, die bei der Verbindung verschiedener Mee einen verschiedenen Werth annehmen.

Zur nochmaligen Prüfung dieser Formel hat v. Waltenhofen [2]) durch 494
96- resp. 20-paarige Noë'sche Thermosäule die Ströme von 1 Dall'schem bis 12 Bunsen'schen Elementen geleitet, sodann die Säule einer Siemens'schen Sinustangentenbussole unter Einschaltung von Q.-E. Widerstand (dem secundären Gewinde) verbunden und den en Ausschlag beobachtet, nachdem constatirt war, dass während der wingung der Nadel die thermoelektrische Kraft der Säule sich nicht klich änderte. Die entsprechenden Stromintensitäten wurden nach der gendorff'schen Graduirungsmethode bestimmt. So ergaben sich u. a. ach der Stromesrichtung des Ladungsstromes i die elektromotorischen fte e_1 und e_2 des Thermostromes:

$$e_1 = 0{,}11\, i + 0{,}003\, i^2 \text{ und } e_2 = -0{,}1\, i + 0{,}0009\, i^2,$$

1) Buff, l. c. — 2) von Waltenhofen, Wiener Ber. 75 [2], Februar 7.

wo i in chemischem Maasse gemessen ist und für die Werthe e d tromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes gleich 12 ges

Aus der Veränderlichkeit der Coëfficienten von i^2 würde folg die Metalle der Kette an den einen oder anderen Löthstellen ei schiedene Leitungsfähigkeit besitzen (vielleicht wegen der ungleic wärmung). Das von dem thermoelektrischen Verhalten abhängig Glied muss bei beiden Stromesrichtungen den gleichen Werth b

495 In der Formel $W = \alpha I^2 - \beta I$ erreicht der Werth W ei mum, d. i. die Erkältung der Löthstelle wird am stärksten, wenn

$$\frac{d(\alpha I^2 - \beta I)}{dI} = 0, \text{ also } I = \frac{\beta}{2\alpha}.$$

Die Temp ändert sich, abgesehen von führung der Wä tellen der Stäbe durch das Hi leiten des Stron

$$\text{d. i. } I = \frac{\beta}{\alpha}.$$

Damit die hstelle ungeändert bleibt, mu die Intensität de loppelt so gross sein wie zur gung des Maximu . Bei Steigerung der Stromi tät tritt dann an Stelle der Erkältung eine Erwärmung ein.

Auch diese Resultate hat Frankenheim an seinen Kreuzen einige Versuche bestätigt[1]).

---

[1]) Will man bei dem Peltier'schen Phänomen noch die Ableitu Wärme von der Contactstelle betrachten, so ist etwa folgende Rechnu zustellen, bei der zunächst die nach dem Joule'schen Gesetz erzeugte vernachlässigt ist. Sind zwei unendlich lange metallische Leiter mit Ende zusammengelegt und wird durch dieselben ein Strom geleitet, so w selbst in der Zeiteinheit eine Wärmemenge dW/dt erzeugt, welche der intensität I proportional ist. Man kann also $I = k\,dW/dt$ setzen. Z fliesst je nach dem Wärmeleitungsvermögen durch beide Metalle die Wä so dass

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2}, \qquad a^2 = \frac{\varkappa}{\delta c},$$

$$\frac{\partial \varrho'}{\partial t} = a'^2 \frac{\partial^2 \varrho'}{\partial x^2}, \qquad a'^2 = \frac{\varkappa'}{\delta' c'},$$

$$\frac{1}{s}\frac{dW}{dt} = -\left(\varkappa \frac{\partial \varrho}{\partial x} + \varkappa' \frac{\partial \varrho'}{\partial x}\right) x = 0$$

$$I = -ks\left(\varkappa \frac{\partial \varrho}{\partial x_{(0)}} + \varkappa' \frac{\partial \varrho'}{\partial x_{(0)}}\right)$$

ist, wo x der Abstand zweier Querschnitte in beiden Metallen von stelle, ϱ und ϱ' die Temperaturen derselben, k, δ, c, s die Leitung specifische Wärme und Grösse des Querschnitts sind. Ist ϱ_0 Berührungsebene, so ist auch $I = (E - \mu \varrho_0)/R$, wo E …



Nach allen diesen Angaben ist im Allgemeinen das **Phänomen** 496
r Erwärmung und Erkältung der Löthstelle die umgekehrte scheinung, wie die durch Erwärmung oder Erkältung der thstelle zweier Metalle bewirkte Erzeugung eines Thermo-omes. Diejenigen Metalle, welche bei dem letzteren Verfahren die rksten Thermoströme geben, liefern, wenn durch ihre Löthstelle ein om geleitet wird, welcher dem durch Erwärmen derselben hervor-ufenen gleichgerichtet ist, die stärkste Erkältung ihrer Löthstelle. beim Erwärmen der Löthstelle erzeugte elektromotorische Kraft und, gleichbleibendem Schliessungskreis, die derselben proportionale Insität des Stromes ist innerhalb gewisser Grenzen der Temperatur-öhung der Löthstelle direct proportional, und ebenso entspricht die enthümliche Erwärmung oder Erkältung derselben beim Durchleiten Stromes direct der Intensität dieses letzteren [1]).

Die Richtigkeit dieses Satzes ist von Le Roux [2]) bewiesen worden, 497
lcher die thermoelektromotorische Kraft verschiedener Thermoelemente ect mit der an ihrer Löthstelle durch einen Strom erzeugten Temperaturänderung verglichen hat. Er hat zu dem Zweck die Wärmemenge messen, welche bei dem Auftreten des Peltier'schen Phänomens entckelt oder absorbirt wird.

Ein hufeisenförmiges Stück eines Metalls taucht mit seinen beiden ch unten gekehrten Schenkeln in zwei Cylinder von vergoldetem ıpferblech, welche mit je 120 g Wasser gefüllt sind, dessen Temperatur rch eingesenkte Thermometer abgelesen wird. Die Cylinder stehen f kleinen Holzspitzen und sind mit einem Cylinder von Weissblech ıgeben. An die unteren Enden der Schenkel des Hufeisens sind Kupferähte gelöthet, welche zu einer Bunsen'schen, aus sechs neben einander stellten Elementen gebildeten Säule führen. In den Schliessungskreis eine Sinusbussole eingeschaltet, die mit einem Kupfervitriolvoltameter rglichen ist. Durch Herausheben und Senken der an einem Rahmen festigten Kohlen der Säule wird der Strom constant erhalten. Wird r Strom nach einander in entgegengesetzter Richtung durch den Bügel leitet und jedesmal die Temperatur der Calorimeter gemessen, so ist Differenz der dadurch bestimmten Wärmemengen $\varDelta$ in jedem Fall

---

che Kraft der Kette und den Gesammtwiderstand bezeichnen. Aus den Gleiıngen ergiebt sich

$$I = \frac{k s E(\varkappa a' + \varkappa' a)}{\mu a a' \sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t}} = \frac{\alpha}{\sqrt{t}},$$

n $\alpha/\sqrt{t}$ kann man noch einen der Wärmeabgabe nach aussen entsprechen-ı nahezu constanten Werth β abziehen, so dass $I = \alpha t^{-1/2} + \beta$ wird. Verbin- man die Thermokette während der Zeit ϑ mit der constanten Säule, so rd ebenso in der Zeit t nach der Ausschaltung $I = \alpha t^{-1/2} - \alpha (t + \vartheta)^{-1/2}$ Vitowski, Wied. Ann. **11**, p. 768, 1880*).

[1]) Vergleiche auch E. Becquerel, Ann. de Chim. et Phys. [3] **20**, p. 60, 47*. — [2]) Le Roux, Ann. de. Chim. et Phys. [4], **10**, p. 243, 1867*.

[g]leich der Differenz δ der Erwärmungen der beiden Löthstellen plus [d]
[D]ifferenz der durch die gewöhnliche Erwärmung der Schliessung [i]
[b]eiden Calorimetern erzeugten Wärme $w - w_1$; also

$$\varDelta = (w - w_1) + \delta;\ \varDelta_1 = (w - w_1) - \delta.$$

[D]a die Wärmeänderung der beiden Löthstellen im positiven und neg[a]tiven Sinne gleich gross ist, so ist die Aenderung in jedem einzelnen [d]erselben $\vartheta = \frac{1}{2}\,\delta$, also $\vartheta = \frac{1}{4}\,(\varDelta + \varDelta_1)$.

Dieser Werth wurde auf einen Strom bezogen, welcher in der Zeit[e]inheit 1,314 g Kupfer reducirt.

Da nun in einem Daniell'schen Element, dessen elektromotorische [K]raft D ist, während der Auflösung einer, jener Kupfermenge äquival[e]nten Zinkmenge 977 Wärmeeinheiten erzeugt werden, so ist die elek[t]romotorische Kraft [illegible] '’schen Phänomen entspricht,

$$[illegible] \frac{\vartheta}{[illegible]7}\ [1]).$$

So fand sich, wenn [illegible] [Ku]pfer zu folgenden Substanzen fliesst

		ε	E	ϑ/E
Aeq. Antimon, 1 Aeq[illegible] ⅕ des Gemisches Wismuth . . .	— 14,5	0,0149 D	+ 60	[illegible]
Antimon	— 5,4	0,0055	+ 18	[illegible]
Eisen	— 2,8	0,0028	+ 12,5	[illegible]
Cadmium	— 0,51	0,00055	+ 2,2	[illegible]
Zink	— 0,43	0,0004	+ 0,7	[illegible]
Neusilber	+ 2,75	0,0027	— 11,7	[illegible]
Wismuth	+ 21,3	0,0218	— 81	[illegible]
[illegible] Wismuth, 1 Antimon	+ 28,8	0,0294	— 113	[illegible]

Die Columne E der vorstehenden Tabelle enthält die thermoelektro[m]otorischen Kräfte, welche in den betreffenden Elementen erzeugt wer[d]en, wenn ihre Löthstellen resp. auf 25 und 100° C. erwärmt sind. Die [T]emperaturänderungen der Löthstellen durch den Strom sind also, aus[g]enommen beim Zink, diesen thermoelektromotorischen Kräften annähernd [p]roportional.

Auch Edlund [2]) hat die Wärme- und Kälteerzeugung bei dem Pel[t]ier'schen Phänomen in folgender Weise mit den thermoelektromot[orischen]

[1]) Vergl. hierüber das Capitel Wärmewirkunge[n]
[2]) Edlund, Pogg. Ann. 141, p. 404, 534, 1871*.
[D]enselben Gegenstand von Edlund, Pogg. Ann. 1[illegible]

schen Kräften verglichen. Zwei Cylinder von ganz dünnem, aussen versilberten Kupferblech von 125 mm Länge und 8 mm Durchmesser waren an den Enden durch Bleche geschlossen, in deren Mitten Messingröhren in axialer Richtung eingelöthet waren. Beide Cylinder waren mittelst der Messingröhren auf die gabelförmig ausgeschnittenen Enden eines Brettes mit ihren Axen in horizontaler Lage und senkrecht gegen die Längsrichtung des Brettes aufgelegt. Durch die Messingröhren wurden ganz gleiche Thermoelemente, gebildet aus zwei in gerader Richtung mit einander verlötheten Drähten in die beiden Cylinder gesenkt und durch kleine Holzcylinder isolirt, sowie durch ein Colophonium-Wachsgemisch luftdicht eingekittet. Ausserdem führten aus den Cylindern an der einen Basis Messingröhren, die nach oben gebogen waren und durch Kautschukschläuche mit einer langen ⊔förmigen, auf dem Brett des Apparates befestigten Glasröhre von 2,5 mm innerem Durchmesser verbunden waren, in welche eine einige Centimeter lange Weingeistsäule als Index eingeführt war. Zwei Tförmig durchbohrte, in den zur Glasröhre führenden Messingröhren angebrachte Hähne gestatteten zugleich mit der Drehung des Brettes um eine dasselbe halbirende horizontale Axe, dem Index eine beliebige Stellung zu geben. Die Kupfercylinder waren mit weiteren ringförmigen, mit Wasser gefüllten und blank geputzten Zinkcylindern umgeben, um die äusseren Temperatureinflüsse zu eliminiren. Beim Durchleiten des Stromes durch beide Thermoelemente in entgegengesetzter Richtung wurde die Löthstelle des einen erwärmt, die des anderen abgekühlt und die Verschiebung des Index entsprach der entstehenden Temperaturdifferenz. Durch Umkehrung der Stromesrichtung konnten secundäre Fehler, etwa durch ungleiche Erwärmung der Drähte nach dem Joule'schen Gesetz, eliminirt werden. Man konnte hierbei an der an der Glasröhre angebrachten Scala eine Temperaturänderung der Luft in den Cylindern von 0,002134° C. beobachten.

Nach Einführung der gehörigen Correctionen fand Edlund die in der folgenden Tabelle verzeichneten, an der Löthstelle der betreffenden Metalle mit Kupfer absorbirten oder erzeugten Wärmemengen *c*. Das Palladium war nur mit Platin combinirt. Indess konnte, da die Erwärmung der Löthstelle Palladium-Kupfer gleich der Summe der Erwärmungen der Löthstellen Palladium-Platin und Platin-Kupfer ist, der in der Tabelle angegebene Werth für erstere berechnet werden.

	e	E	$\frac{E}{e}$
Eisen	130,99	146,18	1,12
Cadmium	6,88	9,79	1,42
Zink	0,34	0,76	2,24
Kupfer	0,00	0,00	—
Silber	1,29	1,89	1,47
Gold	14,76	23,92	1,62
Blei	22,20	27,27	1,23
Zinn	24,71	38,84	1,57
Aluminiu	30,77	42,15	1,37
Platin	45,03	58,41	1,30
Palladium	96,23	115,04	1,20
Wismuth	783,10	835,10	1,07

Die Werthe E … ihe sind die durch directe E… mung der Löthst… zwischen 10 und 20°C. für … Differenz erzeugten … en Kräfte derselben.

Hier zeigen sich ähnliche Abweichungen von der Proportio… zwischen den thermoelektromotorischen Kräften und Wärmeentwic… gen an den Löthstellen, wie bei den Versuchen von **Le Roux**, n… lich bei der Combination Kupfer-Zink, bei der ohnehin die beobac… Werthe sehr klein sind. Sehr wohl können hierbei auch in den … nen Metallen selbst beim Uebergang des Stromes aus einer Stel… anderen durch Structurverschiedenheiten Wärmeveränderungen … ten, die sich dann zu denen an der Löthstelle addiren und die Re… beeinflussen [vergl. §. 501 und flgde.] [1]).

99 Nach einer ähnlichen Methode, wie **Edlund**, hat **Sundell** … thermoelektromotorische Kraft verschiedener, aus Legirungen und … combinirter Thermoelemente bei einer Temperaturdifferenz ihrer … stellen von 10° zwischen 0 und 20°C. mit der durch den Strom b… ten Erwärmung e ihrer Löthstelle verglichen. Er findet

[1]) G. Wiedemann, Galv. 2. Aufl. 1, p. 915*; ähnlich auch Wüllner Ann. 115, p. 656, 1872*. — [2]) Sundell, Ofversigt af k. Vetenskaps Förhandl. 1872. Nr. 3. Stockholm*; Pogg. Ann. 149, p. 144, 1873*.



	E	W	$\frac{W}{E}$
12 Wismuth, 1 Zinn	254,74	270,69	1,10
8 Wismuth, 1 Zinn	234,18	236,39	1,09
4 Wismuth, 1 Zinn	137,49	145,75	1,06
Eisen	82,36	86,12	1,05
2 Wismuth, 1 Zinn	49,76	51,59	1,04
Kupfer	0	0	
Neusilber	98,08	103,12	1,05
32 Wismuth, 1 Antimon	295,01	295,24	1,00
Wismuth	417,14	460,06	1,10
32 Wismuth, 3 Antimon	533,98	680,94	1,29

Mit Ausnahme der letzten Legirung stimmen also die Werthe E d W gut mit einander überein.

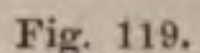
Wenn das Peltier'sche Phänomen hiernach als die Umkehrung 500
· Erzeugung der thermoelektrischen Ströme. aufgefasst werden darf, muss, falls eine Differenz $\varDelta t$ der Temperatur der zwei Löthstellen ischen zwei Metallen, z. B. Kupfer-Wismuth-Kupfer bei der Temperur t^0 des ganzen Kreises eine andere thermoelektromotorische Kraft vorruft, als dieselbe Differenz bei einer anderen Temperatur t'^0, ch ein durch das Element geleiteter Strom in beiden Fällen ungleiche rmemengen in den Löthstellen erzeugen und verschwinden lassen.

Auch dies hat Le Roux (l. c.) gezeigt, indem er ein hufeisenförmi- Stück Wismuthlegirung (vergl. Thl. II, §. 325) von 330 g Gewicht mit nen cylindrischen, nach unten gekehrten Schenkeln in zwei kupferne hren einsenkte, welche mit ihren unten geschlossenen Enden an die ienkel angeschraubt waren, sonst aber durch eine Oelschicht von den smuthschenkeln getrennt waren. Die oberen Enden der kupfernen hren waren mit der Säule verbunden. Dieselben waren aussen gewärzt, stark lackirt und so in zwei aus Stahlblech gefertigte Caloriter eingesenkt, deren jedes 2 kg Quecksilber enthielt. Die Calorimeter nden in einem Blechkasten, der sich wiederum in einem mit Wasser füllten Gefäss befand, welches durch eine untergesetzte Lampe ermt werden konnte. Durch den Deckel des Blechkastens gingen die ktroden und die in die Calorimeter eingesenkten Thermometer.

Hierbei ergab sich die Erwärmung resp. Erkältung der Löthstellen rch den Strom bei 25° C. im Verhältniss von 3,09 zu 3,95 kleiner als 100° C.

501 Wie an der Contactstelle heterogener Theile des Schliessungskreises treten auch eigenthümliche Temperaturveränderungen in Stromesleitern auf, die an verschiedenen Stellen verschiedene Temperaturen besitzen.

Diese Erscheinungen sind zuerst von Thomson[1]) beobachtet worden. Eine Anzahl flacher Blechstreifen, Fig. 119, wurde bei a, b, c, d, f, g


Fig. 119.



mit Kautschuk umwunden und durch Schrauben an einander geklemmt. Die Streifen wurden an den zwischen a und b, c und d, f und g liegenden Stellen aus einander gebogen und mit diesen Stellen in Blechgefässe J, K, L gelegt. Die Gefässe J und L waren mit kaltem Wasser gefüllt, welches durch Zufluss von frischem Wasser auf constanter Temperatur erhalten wurde. Das Gefäss K wurde durch Dampf oder kochendes Wasser erhitzt. Die Stellen h und e der Blechstreifen zwischen dem erwärmten Gefäss und den Kühlern J und L waren mit Watte umgeben, und zwischen die Streifen wurden Thermometer t_1 und t_2 gesteckt. Wurde ein galvanischer Strom von a nach g oder g nach a durch die Blechstreifen geleitet, so zeigte das eine der beiden Thermometer t_1 und t_2 stets eine etwas höhere Temperatur an, als das andere; mochte der Strom in der einen oder anderen Richtung durch die Blechstreifen fliessen. Die Differenz des Standes beider Thermometer beim Umwechseln der Stromesrichtung war aber verschieden und ergab, dass bei Anwendung von Streifen von Eisenblech dasjenige Thermometer relativ eine etwas bedeutendere Temperatur besass, welches dem positiven Pol der Säule zugekehrt war, bei welchem also durch die umgebenden Blechstreifen der Strom der positiven Elektricität von dem Kühler zum mittleren heissen Gefäss strömte. Bei Kupferstreifen zeigte sich der Unterschied der Differenzen der Temperaturen beider Thermometer in entgegengesetzter Richtung, als beim Eisen, so dass das dem negativen Pol der Säule näher liegende Thermometer, bei welchem vorbei der Strom der positiven Elektricität vom heissen mittleren Gefäss zu dem Kühler fliesst, verhältnissmässig etwas wärmer wurde. Thomson schliesst

---

[1]) W. Thomson, Phil. Trans. 1856, 3, p. 661*.

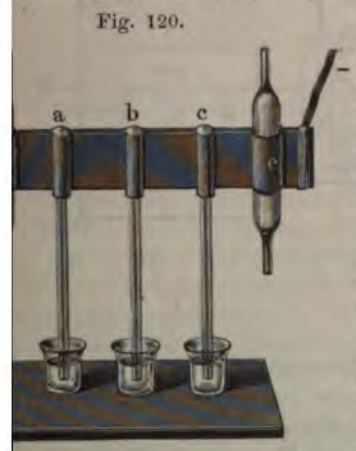
dass im Kupfer der Strom der positiven Elektricität, ›n dagegen der Strom der negativen Elektricität rme mit sich fortführe.

Eisenblechen zeigte sich dieses Verhalten noch am deutlichsten, trug die Differenz der Temperaturen des einen der beiden Ther- nach dem Hindurchleiten des Stromes während je 8 Minuten nen oder anderen Richtung durch einen aus 30 Eisenblechstreifen ngesetzten Leiter bei einem Versuch z. B. nur 0,242°; bei echen war die Differenz noch viel geringer. Das Maximum des turüberschusses des einen Thermometers über die Temperatur ren war bei diesen Versuchen beim Eisen überhaupt nur 0,23 ', obgleich dabei acht grosse Eisenelemente zur Erzeugung des verwendet wurden.

anderen Versuchen wurden zwei breitere Eisenblechstreifen paral- einander gelegt, und zwischen dieselben an zwei Stellen zwei ıeter eingesenkt. Die Streifen wurden an ihren beiden Enden und der Strom von acht grossen Eisenelementen hindurch ge- ie wurden durch den Strom selbst erwärmt, und wiederum ergab dem positiven Pol zugekehrte Thermometer etwas wärmer als re, so dass sich die obigen Angaben bestätigen.

ınliche Resultate gab auch der folgende Apparat, Fig. 120. Zwei rurden zusammengelegt, so dass sie an drei Stellen *abc* röhren- Räume bildeten. Dieselben wurden an ihren Rändern verlöthet und unterhalb wurden Glasröhren angesetzt, welche in Weingeist tauchten und so Luftthermometer bildeten. Die beiden Enden des Blechstreifens wurden durch Kühler *d* und *e* von Guttapercha kalt gehalten, und der Strom durch die Streifen hindurch geleitet. Mit diesem Apparat konnte sowohl die Fortführung der Wärme durch den Strom der negativen Elektricität beim Eisen, als auch durch den Strom der positiven Elektricität beim Kupfer und Messing nachgewiesen werden. — Die hierbei benutzten

Fig. 120.



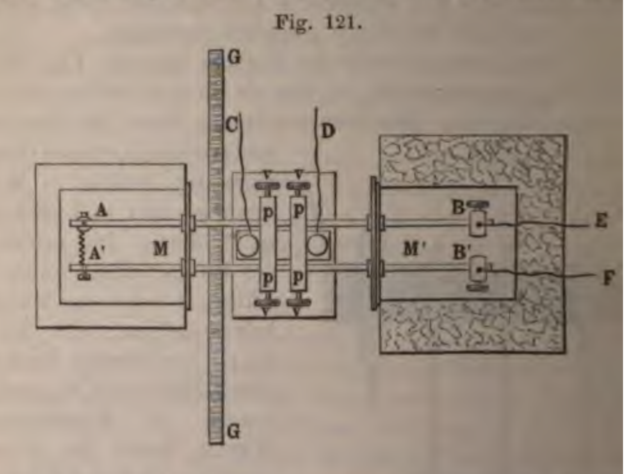
wurden durch eine Daniell'sche Batterie erzeugt und waren so , dass oft die Löthung an dem mittelsten Thermometer schmolz. dasselbe Verhalten am Platin zu zeigen, wurde in ein dünnes hr in der Mitte ein Glasstab mittelst Mennigekitt eingekittet. Enden des horizontal gelegten Rohres wurden verticale Thermo- ıren angesetzt, welche in Weingeist tauchten. Die Enden des

Platinrohres waren mit Wasser umgeben, und wurden du
wickelte Kupferbleche mit den Polen der Säule verbunden.
achtung des Standes des Weingeistes ergab eine Bewegung d
in der Richtung der negativen Elektricität.

502 Bei den verhältnissmässig sehr geringen Temperatur
welche bei den vorliegenden Versuchen unter Anwendung se
Ströme beobachtet wurden, können sehr leicht Fehlerquellen
däre Einflüsse, wie ungleiche Härte der Bleche an ihren Biegu
die Resultate beeinflussen. Bei einer Wiederholung dersel
Le Roux[1]) sind diese Fehlerquellen beseitigt.

Zwei Metallstangen AB und $A'B'$, Fig. 121, enden in zw
von denen der eine M von einem Dampfstrom durchströmt ist,
M' Eisstücke enthält, welche durch eine Drahtgaze von den
Metallstangen getrennt erhalten werden. In die Kasten ragen d
auf eine Länge von etwa 7 cm hinein. Sie sind bei A und A' d
dünneren elastischen Draht verbunden. In der Mitte befindet
schen den Metallstangen eine durch die Drähte C, D mit einem

Fig. 121.



ten Galvanometer verbundene Thermosäule von 30 Wismuth
Elementen, deren Endflächen 30 mm breit und 22 mm hoch si
elastische Bügel PP von starkem Messing drücken vermittelst
Schrauben V die Stangen AB und $A'B'$ gegen die Endflächen
mosäule, welche mit Schellackfirniss und mit vier Lagen dün
schlägerhaut bedeckt sind. GG ist ein mit kaltem Wasser
Blechschirm, der die Thermosäule vor den Wärmestrahlen des
schützt. Durch Abänderung des Querschnitts der Stangen AB
konnte man erreichen, dass das mit der Thermosäule verbun

[1]) Le Roux, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 10, p. 258, 1867*.



ıometer keinen Ausschlag gab. Die Enden B und B' der Stangen rden unter Einschaltung einer Sinusbussole und verschiedener Widernde durch die Drähte E und F mit einer Säule von 6 Bunsen'schen ›menten verbunden, welche zu dreien neben einander und zu zweien .ter einander combinirt waren. Die Stromintensität, welche dieselbe in em Schliessungskreise gab, dessen Gesammtwiderstand dem eines pferdrahtes von 3 m Länge und 1 mm Durchmesser gleich war, wurde ›ich Eins gesetzt.

Wurde der Strom abwechselnd in der einen und der anderen Richıg durch die Stangen geleitet, so zeigte die Thermosäule ihre verschieıe Erwärmung an.

Die Temperaturdifferenz zweier Stangen von Neusilber, bei denen nach dem Joule'schen Gesetz erfolgende Erwärmung durch den om ihres grossen Querschnitts (30 mm im Quadrat) wegen sehr gering r, ergab sich bei abwechselndem Durchleiten von Strömen von der ensität I in entgegengesetzter Richtung:

I	D	D/I
0,783	183	234
0,567	129	228
0,456	99	217
0,278	67	240

Die Temperatur der Stangen an den Anlegestellen der Thermosäule ıtrug etwa 25 bis 50°. Hierbei wurde diejenige Stange durch den rom erwärmt, in welcher er von der kalten zur warmen Stelle floss, e andere abgekühlt. Nimmt man an, dass die Erwärmung und die Erıltung, welche zu der nach dem Joule'schen Gesetz erfolgenden Erärmung der Stangen hinzutreten, gleich stark sind, so würden die 'erthe D der vierfachen thermoelektrischen Wirkung des Stromes in ›n Stangen selbst entsprechen.

Dieselbe ist also der Intensität des durchgeleiteten Stromes pro›rtional[1]).

Die hier beobachtete thermoelektrische Wirkung des Stromes könnte 503
ımal von schon im Voraus bestehenden Ungleichheiten in der Structur

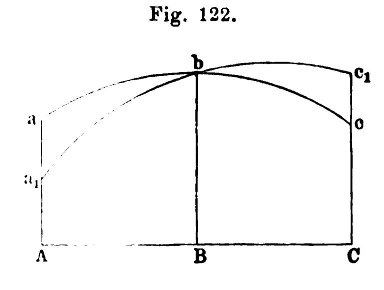
1) Diese Versuche sind von Hoorweg (Wied. Ann. 9, p. 555, 1880*) nochıls an einem an einer Stelle erhitzten und zu beiden Seiten derselben abge.hlten Neusilber- und Eisendraht wiederholt worden, an welchen zwischen ıen Stellen zwei mit dem Galvanometer entgegengesetzt verbundene Ther›elemente angelegt waren. Der Durchgang des Stromes von warm zeugte wiederum in beiden Fällen eine geringere Erwärmung resp. A

der Stangen herrühren, also von Temperaturänderungen nach der Peltier'schen Phänomens; sodann direct von dem Uebergange des aus wärmeren in kältere Stellen der Stangen und umgekehrt. Wirkungen kann man eliminiren, wenn man die Stangen nach in entgegengesetzter Lage in den Apparat einlegt und aus den ten das Mittel nimmt. — Wenn der Strom in gleicher Richtung, Wärme, durch die Stangen fliesst und dabei die betrachtete ther trische Wirkung in einer Wärmeentwickelung besteht, so wollen tere als positiv bezeichnen, im entgegengesetzten Falle als Dann sind nach Le Roux die relativen Wirkungen bei folgend tallen:

10 Wismuth, 1 Antimon .	+ 73	Kupfer	
Reines Wismu		Aluminiumbronze	
Neusilber . .		Zink	
Platin		Cadmium	
Aluminium . . .		Eisen	
Zinn		Antimon	
Blei		1 Aeq. Antimon, 1 Aeq. Cadmium, $^1/_5$ Wismuth . .	
Messing			
Silber			

504 W. Thomson nimmt n Versuchen an, dass beim Uebe eines Stromes von einer heisseren zu einer kälteren Stelle eines oder in umgekehrter Richtung je nach der Natur desselben direct erzeugt werde. Denken einen Metallstab ABC, in dem Punkte B erhitzt, C abgekühlt, so ist die die vertheilung bezeichnende etwa abc. Wird ein Stro nach C durch den Stab gele cher beim Uebergange meren zu kälteren Theil Wärme, bei umgekehrter Kälte erzeugt, so ändert Curve der Wärmevertheilung etwa in $a_1 b c_1$ um; wie wenn die Wärme in der Richtung von A nach C mitgeführt hätte. gegengesetzte würde geschehen, wenn der Strom beim Ueberg kälteren zu wärmeren Theilen Wärme erzeugte. — Sind unter nahme die Temperaturen zweier benachbarten Stellen eines Meta $t + dt$, so ist die durch einen Strom von der Intensität I bei gang durch diese Stellen in der Zeiteinheit erzeugte Wärme gle zu setzen, wo σ eine von der Natur des betreffenden Metalles a positive oder negative Constante ist. Thomson bezeichnet den also die in der Zeiteinheit bei der Temperaturdifferenz von

Fig. 122.



durch einen Strom von der Intensität Eins erzeugte Wärme mit dem eigenthümlichen Namen „specifische Wärme der Elektricität in den verschiedenen Metallen" [1]).

Zur Erklärung des Phänomens bedürfen wir indess der Annahme 505
einer solchen sogenannten specifischen Wärme der Elektricität nicht. Dasselbe kann einfach auf den durch die Erwärmung erzeugten Structurveränderungen der Metalle beruhen. Werden dieselben hierdurch je nach ihrer besonderen Natur weicher oder härter, so muss der Uebergang des Stromes aus heisseren zu kälteren Stellen oder umgekehrt entsprechend dem Peltier'schen Phänomen besondere Erwärmungen und Erkältungen hervorrufen, welche eine geänderte Temperaturvertheilung in den Metallen durch die Stromeswirkung bedingen. Die verschiedenen Metalle können hierbei gerade das entgegengesetzte Verhalten zeigen. Eine Messung dieser Wärmeerzeugungen würde dazu führen, umgekehrt die thermoelektromotorischen Kräfte zu berechnen, welche in Stäben auftreten, die einerseits erwärmt, andererseits abgekühlt sind, und welche sich bei Verlöthen zweier heterogener Stäbe an beiden Enden und Erwärmen der einen Löthstelle zu den an den Löthstellen auftretenden thermoelektromotorischen Kräften addiren. Jene Kräfte wären den Wärmeerzeugungen direct proportional [2]).

Fliesst ein Strom von einer Metallelektrode zu einer Lösung, 506
so treten an der Contactstelle chemische Processe auf, welcher einer elektromotorischen Kraft entsprechen. Zugleich zeigt sich das Peltier'sche Phänomen.

Ein einfaches Beispiel dieser Art bietet der Durchgang des galvanischen Stromes durch eine Lösung eines Metalles zwischen Elektroden von demselben Metall, z. B. durch Kupfervitriollösung zwischen Kupferelektroden. Hier löst sich an der einen Elektrode Kupfer auf, indem es sich mit dem negativen Ion SO_4 verbindet, an der anderen fällt durch Trennung von Cu und SO_4 Kupfer nieder. Die thermischen Aequivalente beider Processe sind, abgesehen von geringen Structurverschiedenheiten des gelösten und abgeschiedenen Kupfers, gleich und entgegengesetzt und die ihnen entsprechenden, im ganzen Schliessungskreise verbreiteten Wärmewirkungen heben sich auf. Andere secundäre Wärmeerzeugungen an den Elektroden finden kaum statt. Nur ändert sich noch die Concentration der Lösung an den Elektroden, wodurch ebenfalls Wärmeveränderungen bedingt sind.

Die quantitativen Verhältnisse dieser Erscheinungen sind von Bouty [3]) 507
bestimmt worden.

---

[1]) Vergl. auch Verdet, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 54, p. 120, 1858*. — [2]) Clausius, Pogg. Ann. 90, p. 573, 1853*. — [3]) Bouty, Compt. rend. 89, p. 146, 1879*; 90, p. 987, 1880*; Beibl. 3, p. 807*; 4, p. 681*.

Zwei möglichst gleiche, auf $^1/_{200}{}^0$ empfindliche verkupferte Tl
meter wurden im Abstand von 0,1 m in ein grosses Gefäss voll Lösu
Kupfervitriol oder salpetersaurem Kupfer gesenkt, welches in einem
Bade mit kaltem Wasser stand. Die Temperatur der Lösung änder
dabei in 5 Minuten nicht um $^1/_{100}{}^0$. Zwischen den Thermometern
ein Strom von der Intensität i während zweier Minuten hindurchg
Dabei erwärmte sich die positive Elektrode und kühlte sich die ne
ab, ganz entsprechend der Erfahrung, dass beim Erwärmen der
Contactstelle der entstehende Thermostrom von der Flüssigkeit z
Metall fliesst. Die an beiden Thermometern beobachteten Wärmen
waren: $W = \mp ai + bi^2$, wo a und b Constante sind. — Di
Angaben der Thermometer den auf ihnen selbst producirten W
mengen propo … aus Versuchen, bei denen sie
Flüssigkeit m … trennten Neusilberspiralen um
waren. Beim … men von der Intensität i_1 dur
Spiralen waren … i_1^2 proportional. — Aehnliche
tate gaben Zink- … e.

Zink in Zi … gt eine constante thermoelektr
rische Kraft E i … pecifichses Gewicht kleiner ist a
bei höherer Con … sie schnell ab. Ebenso verhäl
die Temperaturä … Peltier'schen Phänomen. So
diesen Lösungen:

specif. Gewicht	1,255	1,70	1,90	2,044
const E . . .	1	0,724	0,247	0,053
const Π . . .	1	0,700	0,288	0,063

Bei anderen Metallen sind in Folge secundärer Processe die B
mungen schwieriger [1]).

508 An festen Salzen, festem ausgeglühten Zinksulfat, welch
schen zwei Zinkplatten gepresst war, beobachtete **Hoorweg** [2]) el
das **Peltier**'sche Phänomen, indem er durch die Platten einen Str
8 **Bunsen**'schen Elementen leitete und die mit Seide umwundene
stellen eines mit dem Galvanometer verbundenen Kupfer-Stahl-T
elements gegendrückte. Die positive Elektrode wurde dabei stä
wärmt als die negative.

509 An der Grenze von Elektrolyten ist das **Peltier**'sche
men schwer nachzuweisen. So gelang es E. **du Bois-Reymond**
mittelst eines Thermometers, an dem $^1/_{50}$ Grade abgelesen werde

1) Dieselbe Beziehung hat nochmals **Hoorweg** (Wied. Ann. 9
1880) beim Uebergang des Stromes von Zinkelektroden in Zinkvitr
und Erwärmung der Contactstellen beobachtet. — 2) **Hoorweg**, Wied.
p. 146, 1880. — 3) E. **du Bois-Reymond**, Monatsber. d. Berl. Ak
Juli 17.

an der Grenze von Kochsalzlösung und verdünnter Schwefelsäure Hindurchleiten eines Stromes einer 30 gliedrigen Grove'schen Säule ɔwechselnder Richtung eine Verschiedenheit der Temperatur zu beıten. Ebensowenig erhielt Wild[1]) ein positives Resultat, als er die ›eratur der Contactstelle von Kupfervitriollösung und verdünnter efelsäure beim Hindurchleiten eines Stromes einer Säule von vier ve'schen Elementen mit einem Thermometer beobachtete, das $^1/_{20}{}^0$ b, obgleich die thermoelektromotorische Kraft jener Flüssigkeiten die ıche von der von Wismuth und Antimon ist. — Beim Hindurchleiten ›tromes durch über einander gelagerte Schichten von Chlorcalciumg und Salmiaklösung von gleichem specifischen Widerstand fand in-Schultz-Sellack[2]) mittelst Thermoelementen und eines Differenıermometers an der Contactstelle eine sehr wenig stärkere Erwärmung, der Strom von der Chlorcalciumlösung zur Salmiaklösung floss, als ›kehrt. Beim Erwärmen der Contactstelle um 80⁰ erhält man umart einen vom Salmiak zum Chlorcalcium fliessenden Strom von etwa ıal so grosser thermoelektromotorischer Kraft, als der eines Eisenilber-Thermoelementes bei derselben Temperaturdifferenz der Löthən.

Zum Nachweis dieser Erscheinungen setzte auch Hoorweg[3]) zwei ere, in der Mitte auf eine Länge von 10 cm auf 1 mm Durchmesser ngte Röhren in den Boden eines Kastens ein und schloss sie unten h Korke mit durchgesteckten Kupferdrähten. Die Röhren waren mit fervitriollösung (specif. Gew. 1,2) bis in die Mitte des verengten les, darüber, ebenso wie der Kasten, mit verdünnter Schwefelsäure ›if. Gew. 1,07) gefüllt. Auf die engen Theile waren die Löthstellen ɜ mit dem Galvanometer verbundenen Kupfer-Eisendraht-Thermoentes gelegt. Die unteren Stellen der Röhren waren durch Einsenin Wasser auf constanter Temperatur erhalten. Beim Durchleiten ɜ Stromes von 12 Bunsen'schen Elementen durch den Apparat kühlte die Contactstelle beim Uebergang des Stromes von der Schwefelɜ zur Kupfervitriollösung ab. Beim Erwärmen der Contactstelle entl ein Strom vom Kupfervitriol zur Schwefelsäure, was mit dem Pel'schen Phänomen bei Metallen nicht übereinstimmen würde. Der uch ist jedenfalls zu wiederholen, wobei die chemischen Processe zu cksichtigen sind.

---

[1]) Wild, Pogg. Ann. 103, p. 374, 1858*. — [2]) Schultz-Sellack, Pogg. 141, p. 467, 1870*. — [3]) Hoorweg, Wied. Ann. 9, p. 573, 1880*.

3. Arbeitsleistungen bei den thermischen Wirk[ungen] des Stromes und den Thermoströmen.

510 Nachdem wir schon §. 434 die Wärmeerzeugung bei der [Batterie]entladung mit der zur Ladung erforderlichen Arbeit vergliche[n,] Vorhergehenden die Gesetze der Elektricitätserregung bei der [Tempe]raturänderung der Contactstellen heterogener Körper, sowie [die Er]wärmung der einzelnen Leiter des Schliessungskreises und ih[rer Con]tactstellen kennen gelernt haben, müssen wir untersuchen, in [welchem] Verhältniss diese Erscheinungen zu den Arbeitsleistungen im Schli[essungs]kreise und den Constanten des Stromes im Allgemeinen stehen.

Wir wol [illegible] nnehmen, es fliesse durch ein[en] ren Leiter nu [illegible] Elektricität, welcher die in [mechani]schem Maasse [illegible] ätsmenge $+ Q$ in der Zeiteinh[eit durch] jeden Querschi [illegible] Dieser Strom entspricht einem [gleich]zeitigen Dop [illegible] Q in entgegengesetzten Ric[htungen.] Bewegt sich [illegible] nt dq auf dem Wege ds in der [Zeitein]heit durch je [illegible] die Potentialfunction der frei[en Elek]tricität in Bezu [illegible] so ist die das Element dq in d[er Rich]tung von s bew [illegible] lV/ds; die auf dem Wege ds [geleistete] Arbeit gleich $dq.a$ [illegible] die Arbeit auf dem Wege von [s_0 bis s_1]

$$A = dq \int_{s_0}^{s_1} dq \frac{dV}{ds} ds = (V_1 - V_0) dq,$$

wo V_1 und V_0 die s_1 und s_0 entsprechenden Werthe von V sind.

Die Arbeit, welche bei einer bestimmten Bewegung der E[lektrici]tätsmenge dq in der Zeiteinheit von der im Leiter wirkend[en Kraft] gethan wird, ist also gleich der Abnahme des Potentials der frei[en Elek]tricität und der Elektricitätsmenge dq auf einander während j[ener Be]wegung.

Ist die Intensität des Stromes in mechanischem Maasse gl[eich I, so] ist $I = dq$, also:

$$A = I(V_1 - V_0).$$

$V_1 - V_0$ ist aber die an den Enden des Leiters wirkend[e elektro]motorische Kraft E, also auch:

$$A = I.E,$$

oder wenn der Widerstand des Leiters in demselben Maass[e, in] welchem I und E gemessen sind, gleich R ist, so dass nach de[m Ohm']schen Gesetz $I.R = E$ ist:

$$A = I^2 R.$$

---

[1]) Clausius, Pogg. Ann. 87, p. 415, 1852*; Abh. 2, A[...]

Setzt sich die Arbeit A in Wärme W um und ist a das mechani- Wärmeäquivalent [1]), so ist:

$$W = \frac{1}{a} I . E = \frac{1}{a} I^2 R.$$

Setzt man in den Formeln $I = 1$, so ist: 511

$$A = E \qquad W = \frac{1}{a} E,$$

$$A = R \qquad W = \frac{1}{a} R.$$

Die elektromotorische Kraft ist also gleich dem mechanischen Aequi- nt der Wärme, welche durch einen von jener Kraft herrührenden m von der Intensität Eins in dem Schliessungskreise erzeugt wird.

Der Widerstand eines Leiters ist ebenfalls gleich dem mechanischen iivalent der durch einen Strom von der Intensität Eins in ihm er- ten Wärme.

Das Maasssystem, in welchem die elektromotorische Kraft, der Wi- 512
tand und die Intensität gemessen werden, ist hierbei gleichgültig; müssen die Einheiten derselben so mit einander verbunden sein, in der Ohm'schen Formel $I . R = const\, E$ die Constante gleich wird.

In der That, wenden wir statt der mit dem Index e bezeichneten ıanischen Maasse z. B. die elektromagnetischen, durch den Index m ichneten an, so ist (vergl. Thl. I, §. 342):

$$I_e = v I_m,\; E_e = \frac{1}{v} E_m, \quad W_e = \frac{W_m}{v^2},$$

bei Einsetzen dieser Werthe:

$$I_e^2 W_e = I_m^2 W_m \text{ oder } I_e E_e = I_m E_m.$$

Ist der Leiter nicht linear und $d\omega$ ein Element einer geschlossenen 513
he in demselben, deren Normale N ist, fliesst durch $d\omega$ in den ren Raum des Leiters die Elektricitätsmenge $i d\omega$ ein, ist V die Po- alfunction der freien Elektricität in Bezug auf $d\omega$, so ist:

[1]) Das mechanische Wärmeäquivalent ist hier auf eine Kraft bezogen, die Einheit der Masse in der Zeiteinheit die Beschleunigung Eins ertheilt. Als en- und Längeneinheiten ist die Masse eines Gramms und das Centimeter endet. Als Wärmeeinheit betrachten wir die Wärmemenge, welche 1 g er um 1° C. erwärmt. Dann müssen wir das sonst gebräuchliche, diesem h entsprechende mechanische Wärmeäquivalent 423,55 . 100 Centimeter- ım noch mit der Beschleunigung durch die Schwerkraft $g = 981,1$ cm mul- iren, so dass $a = 423,55 . 100 . 981,1 = 4155 . 10^4$ ist. Werden die Werthe Milligramm und Millimeter bezogen, so wird $a = 4155 . 10^6$.

$$i\,d\omega = k\,\frac{dV}{dN}\,d\omega,$$

wo k die Leitungsfähigkeit des Körpers ist.

Um die Arbeit A beim Ein- und Ausströmen der Elek
gen durch alle Oberflächenelemente des Körpers zu erha
Werth mit der Differenz der Potentialfunctionen V an den E
trittsstellen zu multipliciren und sodann die Addition für a
austretenden Elektricitätsmengen durchzuführen. Statt dess
die ausströmenden Elektricitätsmengen negativ und integrire
$V\,i\,d\omega$ über die ganze Oberfläche. Dann ist:

$$A = \int V\,i\,d\omega = k\int V\,\frac{dV}{dN}\,d\omega.$$

514 Eine Prüfung des Gesetzes der Erwärmung eines Schlies
würde sich aus den §. 453 angeführten Beobachtungen von
rel und Lenz[1]) ableiten lassen. Wir übergehen indess
achtungen, da bei der mangelnden Kenntniss des Stoffes d
ten Drähte die Reduction ihrer Widerstände auf elektro
Maass doch nur sehr unvollkommen und auf Umwegen aus
den kann[2]).

Eine genauere Bestätigung dieses Gesetzes ist von v
Icilius[3]) vorgenommen worden: Der Strom einer constanten
durch einen Multiplicator geleitet. Derselbe bestand aus eine
gen, am Rande rinnenförmig ausgedrehten Holzscheibe, wel
einer viereckigen, auf der magnetischen Ost-Westlinie senk
horizontal befestigten Holzleiste verschieben liess. In di
Scheibe waren 89 Drahtwindungen eingewunden, deren inn
632 mm, deren äusserer Umfang 692 mm betrug. Ueber d
Holzleiste schwebte in einer kupfernen Hülse ein 120 mm
16 mm dicker, cylindrischer Magnetstab an einem Faden. O
selben war an der ihn tragenden Hülse ein Planspiegel be
gegenüber ein Fernrohr und eine Scala aufgestellt waren.
punkte des Magnets und des Multiplicators lagen in einer a
des letzteren senkrechten Linie. Durch Beobachtung der A
des Magnetes, während durch den Multiplicator ein Strom
derselbe in verschiedene Entfernungen vom Magnet geb
konnte der reducirte Radius desselben bestimmt werden (v
Eine in den Schliessungskreis eingeschaltete Tangentenbuss
hierbei, etwaige Aenderungen der Stromintensität zu mess
diesen Bestimmungen konnte bei einer gegebenen Stellung

[1]) Vgl. auch eine Angabe von W. Weber, Resultate des magn
p. 89*. — [2]) Vgl. indess Bosscha, Pogg. Ann. **108**, p. 162, 18
Quintus-Icilius, Pogg. Ann. **101**, p. 69, 1857*.

gegen den Magnetstab aus der Ablenkung des letzteren die Strom-
sität in absolutem Maass berechnet werden.

In den Schliessungskreis des Stromes wurde ein Stromunterbrecher in dünner Draht eingeschaltet, dessen Erwärmung bestimmt werden Dieser Draht war zwischen je zwei sehr dünnen, kreisförmigen n von 34 mm oder 51 mm Durchmesser von Elfenbein, welche durch Elfenbeinstäbe von 108 mm Länge von einander gehalten wurden, die im Kreise herum Löcher gebohrt waren, wie auf einer Trom- zickzackförmig ausgespannt, so dass seine beiden Enden an zwei tral gegenüberliegenden Stellen eines Ringes lagen. Die Enden wur- n Drähte von gleichem Stoff wie der des zwischen den Ringen be- hen Drahtes gelöthet, und letztere wieder an zwei dickere Kupfer- welche in den Deckel eines Calorimeters eingesetzt waren und romesleitung vermittelten.

Bei verschiedenen Versuchen wurden drei Kupferdrähte und drei drähte benutzt, von denen die letzteren aus je drei neben einander trom durchflossenen Stücken bestanden. Ihre Widerstände wurden Vergleichung mit einem Widerstandsetalon in absolutem Maass be- t. — Als Calorimeter wurden abwechselnd zwei cylindrische Ge- von 62 mm Durchmesser und 130 mm oder 80 mm Höhe benutzt, elche ein kupferner Deckel geschraubt war. In denselben waren Glasröhren eingekittet, welche oberhalb wieder in eine Kupferplatte kittet waren, die auf ein zweites grösseres Gefäss von 210 mm Höhe 50 mm Durchmesser geschraubt wurde. In die mittlere der drei öhren war ein Thermometer eingesetzt, in die zwei anderen die rdrähte, welche den im Calorimeter schwebenden Draht trugen. weite Gefäss hing wiederum vermittelst zweier Arme in einem drit- efäss von 300 mm Höhe und 250 mm Durchmesser. Alle drei Ge- waren mit Wasser, zuweilen auch mit Alkohol oder Terpentinöl t, welches das zweite Gefäss noch etwa 20 bis 30 mm hoch be- .

Durch den Draht im Calorimeter wurde ein Strom geleitet und dem Multiplicator abgelesene Intensität I desselben durch einen n Schliessungskreise befindlichen Rheostat constant erhalten. Zu- wurde das Ansteigen der Temperatur des Calorimeters gemessen, n einer bestimmten Zeit der Schliessungskreis geöffnet. Eine Schwie- t ergab sich daraus, dass der Leitungswiderstand R der Drähte ntsprechend die in ihnen entwickelte und dem Calorimeter mit- lte Wärme W mit der Temperatur wächst. Bezeichnet man die ratur des Calorimeters zur Zeit t mit u, die Anfangstemperatur ben mit u_0, so kann man $W = \alpha(1 + \delta[u - u_0])$ setzen. Fer- ebt das Calorimeter an das umgebende Wasser, dessen Temperatur eine Wärmemenge $\beta(u - \vartheta)$ ab, so dass das Ansteigen der Tem- r während der Zeit dt durch die Gleichung:

$$\frac{du}{dt} = \alpha(1 + \delta[u - u_0]) - \beta(u - \vartheta)$$

gegeben ist. Diese Gleichung lässt sich integriren. — Ste
Reihe von Beobachtungen in gleichen Intervallen an, so ka
in ihr vorkommenden Constanten eliminiren und die in dem
erzeugte Wärmemenge bestimmen. Dies geschieht in Bezug
vollständiger, wenn man das Sinken des Thermometers im
nach Unterbrechung des Stromes beobachtet.

Die in dem Calorimeter entwickelte Wärme W sollte stet
$1/a \,.\, I^2 R$ entsprechen. Berechnet man indess unter Zugrun
Milligramm-Millimetersystems $1/a$ aus den beobachteten
I und R, so erhält man im Mittel aus sehr vielen Beobach
$= 2{,}551 \,.\, 10^{-10}$, während die extremsten Werthe 2,361 und
Hieraus ergiebt sich $a = 3919 \,.\, 10^6$, welche Zahl von dem
heit des Kraftmaasses bezogenen Arbeits-Aequivalent a =
(s. S. 435 Anm.) nicht allzu sehr abweicht. Berechnet man
fundenen Werth von a dasselbe Aequivalent in Kilogrammmet
$a = 399{,}7$, während es sich aus den directen Beobachtunger
423,5 ergiebt. — Die Beobachtungen von v. Quintus-Icil
also wenigstens annähernd mit der theoretischen Berechnun

515 Aehnliche Versuche hat auch Joule[2]) angestellt. In e
meter, einem kupfernen Gefäss von etwa 1 Gallon (4543
welches mit destillirtem Wasser gefüllt und mit einem an
tubulirten Deckel geschlossen war, befand sich ein Draht
Silberlegirung, dessen Widerstand nahezu gleich einem Ohr
selbe war in der Hälfte umgebogen und dann in parallelen
auf eine dünne Glasröhre gewunden. Seine Enden waren
Kupferdrähten verlöthet. Das Ganze war mit Schellack und
lackirt. Sein Widerstand war mit dem der B. A. Einheit ve
Ohm'schen Methode verglichen. Durch die Tubuli des Dec
Thermometer und eine Rührvorrichtung in das Innere des
eingeführt. Durch den Draht wurde ein Strom geleitet, dess

---

[1]) Da nach Versuchen von Bosscha mittelst eines Wide
welcher mit einer Copie der Jacobi'schen Einheit verglichen wa
motorische Kraft des Daniell'schen Elementes etwa 1,1016mal
sie sich aus directen Versuchen von Fr. Weber ergiebt, schliesst
der von v. Quintus-Icilius seinen absoluten Widerstandsbest
Grunde gelegte absolute Widerstand der Copie der Jacobi'schen
8 Proc. zu klein war; auch fand Siemens den Widerstand der J
Einheit gleich $0{,}6610 \,.\, 10^{10}$ Q.-E., Weber dagegen $0{,}598 \,.\, 10^{16}$, als
ger. Corrigirt man den Werth für a nach v. Quintus-Icilius m
Werth, so erhält man $a = 431{,}6$, wobei noch die Aenderungen d
componente des Erdmagnetismus nicht berücksichtigt sind und ei
thermometer statt eines Luftthermometers, sehr starke Ströme u
Widerstände angewandt waren (vgl. Fr. Weber, Züricher Viert
Zürich 1878, Beibl. 2, p. 503*). — [2]) Joule, Rep. Brit. Assoc. 1

ektromagnetischem Maass an einer Tangentenbussole mit einfachem
tkreis von 0,62723 Fuss Durchmesser abgelesen wurde. Die 1/2 Zoll
e Nadel derselben trug einen Glaszeiger, welcher auf einem Theil-
se von 6 Zoll Durchmesser spielte. Die horizontale Componente H des
magnetismus wurde für jeden Versuch nach der Gauss-Weber'-
n Methode bestimmt, und gleichzeitig ein Strom von einer beliebi-
Intensität I durch die Tangentenbussole und drei horizontal über
nder liegende Spiralen, von denen die mittlere vermittelst zweier
ite an dem einen Arm einer Wage hing, in solcher Richtung ge-
t, dass die mittlere Spirale von der oberen angezogen, von der
ren abgestossen wurde. Die Ablenkung der Nadel der Bussole be-
e φ, das zum Aequilibriren der Spirale an der Wage erforderliche
icht G; dann ist:

$$I = H tg\,\varphi = Const \sqrt[2]{G},$$

dieser Gleichung lässt sich die Constante berechnen, mit der das
iner beliebigen Zeit beobachtete Verhältniss $\sqrt{G}/tg\,\varphi$ zu multipli-
ist, um den zu jener Zeit geltenden Werth der horizontalen Com-
nte H zu finden.

Das Calorimeter war mit zwei Blättern Zinnfolie bedeckt, zwischen
hen ein Netz von Seidengaze lag. Es stand auf einem leichten Holz-
nen und war von Blechschirmen umgeben. Nach dem Durchleiten
Stromes durch den Draht während je 40 Minuten öffnete man die
liessung und bestimmte während derselben Zeit die Abkühlung des
rimeters, welche zu der während der Wirkung des Stromes statt-
enden Erwärmung hinzuzufügen war. Aus der auf diese Weise be-
mten Wärmemenge ergab sich als Mittel von 30 Versuchen das mecha-
he Wärmeäquivalent in gewöhnlichen Einheiten gleich 783 Fusspfund
429,8 Meterkilogrammen.

Genaue Untersuchungen über diese Beziehungen hat Fr. Weber[1]) 516
estellt. Mittelst einer einfachen Tangentenbussole mit stark gedämpf-
Magnet wurde in elektromagnetischem Maass die Intensität eines
mes gemessen, in dessen Kreis ein dünner, im Zickzack auf einen Hart-
mirahmen aufgewundener Platindraht von etwa 15 Q.-E. Wider-
d mittelst dicker Kupferdrähte als Zuleiter eingeschaltet war. Der
men befand sich in einem Wassercalorimeter von dünnstem Kupfer-
h, dessen Wasserwerth incl. Rahmen, Draht und eingesenktem, mit
m Luftthermometer sorgfältigst verglichenen Thermometer etwa 3 g
ug, während es mit etwa 250 g Wasser gefüllt war. Die erd-
netische Kraft wurde vor und nach jedem Versuch bestimmt, die
lüsse der Aenderungen der Declination auf die Stellung des Magnet-
gels durch Umlegen der Stromesrichtung eliminirt. Die Stromstärke

---

[1]) Fr. Weber, Züricher Vierteljahrsschrift 1878, Beibl. 2, p. 503*.

wurde mittelst eines du Bois'schen Rheochords bis auf $^1/_{500}$ bis $^1/_{600}$ constant erhalten und der absolute Werth des Widerstandes w nach später zu erwähnenden Methoden bestimmt.

Nimmt man an, dass die Wärmeabgabe des Calorimeters an die Umgebung dem Newton'schen Gesetz entspricht, die specifische Wärme des Wassers c_a ebenso wie der Widerstand w_a des Platindrahts bei der Temperatur t_a ist und mit der Temperatur proportional steigt; sind γ und q die betreffenden Coefficienten der Zunahmen für 1°; ist M der Wasserwerth des Calorimeters, t seine Temperatur zur Zeit z, t_a die seiner Umgebung, h die von demselben bei der Temperaturdifferenz von 1° an letztere abgegebene Wärme, so folgt in der Zeit dz:

$$Mc_a[1 + \gamma(t - t_a)]dt = \frac{i^2 w}{a}[1 + q(t - t_a)]dz - h(t - t_a)dz.$$

Ist

$$K = \frac{i^2 w}{a M c_a}, \qquad B = \frac{ah - (q - \gamma) i^2 w}{a M c_a},$$

so ist danach, wenn für $z = 0$ auch $t = t_0$ ist:

$$t - t_0 = \left(\frac{K}{B} - t_0 + t_a\right)(1 - e^{-Bz}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

und wenn t_m die mittlere Temperatur des Calorimeters ist:

$$a M c_a[t - t_0 + B(t_m - t_a)z] = i^2 w_a z.$$

Das Glied $B(t - t_a)z$, die Temperaturcorrection wegen der secundären Einflüsse, wurde möglichst klein gemacht, dass sie etwa nur $^1/_{200}$ bis $^1/_{300}$ von $t - t_0$ betrug, die Zeit z so lang genommen, dass die Temperaturerhöhung etwa 15° betrug. Die Temperaratur wurde alle 5 Minuten abgelesen, woraus B nach Formel 1) zu berechnen ist.

Der Widerstand des Platindrahts war bei:

	in absolutem Maass	in Q.-E.
23°	$14{,}468 \,.\, 10^{10}$	15,146
6°	$14{,}131 \,.\, 10^{10}$	14,781

woraus folgt:

bei 23° 1 Q.-E. $= 0{,}9552 \,.\, 10^{10}$; bei 0° $= 0{,}9560 \,.\, 10^{10}$ (mm/sec).

Der Coëfficient der Widerstandszunahme betrug für die absoluten Messungen $q = 0{,}001035$, für die relativen $q = 0{,}001074$, also ist der absolute Widerstand bei der Temperatur t gleich:

$$w = 14{,}131\,(1 + 0{,}001054\,t) \,.\, 10^{10} \text{ (mm/sec).}$$

Nach einer Reihe von 24 Versuchen, während deren Ströme von der Stärke 4 bis 6 (abs.) stundenlang durch den Draht gingen, blieb sein Widerstand völlig constant.

Bei Bestimmung der Erwärmung durch schwächere Ströme in längerer Zeit (I) und durch stärkere Ströme in kürzerer Zeit (II) ergab sich bei je 12 Beobachtungen:

I. $a = 427{,}76 \pm 0{,}23$ (426,46 bis 429,93).
II. $a = 428{,}42 \pm 0{,}25$ (427,45 bis 430,31).

Aus einer dritten Reihe, bei der die Wärmeabgabe des Calorimeters is 5 Mal so gross war, folgte:

III. $a = 428{,}28 \pm 0{,}18$ (426,92 bis 429,10).

Das Mittel aller Beobachtungen ist:

$$a = 428{,}14 \pm 0{,}22 \text{ Meterkilogramme.}$$

Als Wärmeeinheit gilt hier diejenige Wärmemenge, welche 1 kg asser von 18,1° C. um 1° C. (am Luftthermometer gemessen) erwärmt.

Die in einem Leiter von bestimmtem Widerstand durch einen Strom 517
on bekannter Intensität erzeugte Wärmemenge hat auch H. Weber[1]) zu messen versucht, indem er einen Draht von etwa 3 m Länge an seinem oberen Ende zwischen zwei an einem verticalen Balken befestigten Messingplatten festklemmte, ihn frei in der Luft hängen liess und sein unteres Ende mit Gewichten (2100 g) belastete. In der Mitte war er um eine in zwei Spitzen laufende Stahlrolle von 18,2 mm Durchmesser gewunden, in deren Peripherie zwei Schraubengänge geschnitten waren und die in einem Messinglager ruhte. Mit der Stahlrolle war ein Spiegel verbunden. Wurde durch den Draht von der oberen Klemme bis zu der Stahlrolle ein Strom geleitet, dessen Intensität in absolutem Maass an einer Tangentenbussole abgelesen wurde, so konnte durch die an einer Scala mittelst eines Fernrohres beobachtete Drehung des Spiegels die Dehnung des Drahtes und dadurch seine Temperatur bestimmt werden, wenn der Ausdehnungscoëfficient des Drahtes bekannt ist. Der letztere wurde beobachtet, indem die Stellung des Spiegels bei verschiedenen Temperaturen des Zimmers bestimmt wurde.

Hatte der Draht nach dem Durchleiten des Stromes eine constante Länge und Temperatur angenommen, so wurde der Strom geöffnet und die Abkühlung des Drahtes mit der Zeit an dem Rückgang des Spiegels bestimmt. Hieraus konnte nach den Abkühlungsgesetzen von Dulong und Petit die von dem Draht in der Zeiteinheit abgegebene und also auch, wenn seine Temperatur beim Durchleiten des Stromes constant blieb, die in ihm entwickelte Wärmemenge bestimmt werden.

Der Widerstand R des Drahtes war in elektromagnetischem Maass unter Anwendung der Zurückwerfungsmethode mittelst Inductionsströmen zu $164035 \cdot 10^5$ mm/sec. bei 0° C. bestimmt (siehe Thl. III). Die Wärmeentwickelung W in demselben bei der Stromintensität Eins (vergl. §. 511) ergab dagegen diesen Widerstand gleich $168625 \cdot 10^5$ mm/sec.

---

[1]) H. Weber, Bestimmung des galvanischen Widerstandes der Metalldrähte aus ihrer Erwärmung durch den Strom. Dissertation. Leipzig, Barth, 1863*.

Indess dürfte diese Methode doch weniger zuverlässig sein, als die anderen, da der Draht bei seiner grossen Länge kaum vor zufälligen Luftströmen zu schützen ist, seine Temperatur im Inneren nicht der seiner Oberfläche gleich zu sein braucht, und die Abkühlungen, welche ohnehin bei verticalen, erwärmten Drähten von den aufsteigenden Luftströmen beeinflusst werden, kaum genau dem Dulong'schen Gesetz folgen.

518 Ausser der einfachen Erwärmung des Schliessungskreises nach dem Joule'schen Gesetz sind noch die besonderen Erwärmungs- und Abkühlungserscheinungen an der Berührungsstelle heterogener Leiter zu betrachten.

Bezeichnen wir die in elektromagnetischem Maass gemessene elektromotorische Kraft mit E, die ebenso gemessene Stromintensität mit I, das mechanische Wärmeäquivalent mit a, und sind C und B Constante, so ist die in dem gesammten Schliessungskreis an den Contactstellen und in den homogenen Leitern erzeugte Wärme $-CI + BI^2$, wobei wir C negativ setzen. Die dieser Wärme entsprechende Arbeit muss der durch die stromerregende Kraft gelieferten Arbeit gleich sein, welche letztere gleich EI ist. So ist:

$$EI = (-CI + BI^2)a,$$

oder

$$I = \frac{E + aC}{aB}.$$

Die Stromintensität ist also gerade so gross, wie wenn die elektromotorische Kraft $E + aC$, der Widerstand des Schliessungskreises aB wäre. In der That, wird an den Contactstellen die gesammte Wärmemenge C bei der Stromintensität Eins absorbirt, so muss sie sich in eine elektromotorische Kraft umsetzen, welche $E_1 = aC$ ist und der ursprünglichen elektromotorischen Kraft entgegenwirkt [1]).

519 Am einfachsten gestalten sich diese Verhältnisse, wenn man die elektromotorische Kraft selbst durch directe Wärmewirkung hervorruft, also den thermischen Vorgang in dem Schliessungskreise einer Thermokette betrachtet. Wir folgen der Berechnung von Clausius [2]).

Wird in einem Kreise von zwei Metallen, z. B. Wismuth und Antimon, die an ihren beiden Enden α und β mit einander verlöthet sind, die Löthstelle α erwärmt, so fliesst in Folge der daselbst auftretenden elektromotorischen Kraft E ein Thermostrom vom Wismuth durch α zum Antimon. Hierbei vermehrt nicht nur die Wärme die etwaige, zw-

---

[1]) W. Thomson, Phil. Mag. [4] 11, p. 222, 1856*. — [2]) Clausius, Pogg. Ann. 90, p. 513, 1853*; Wärmetheorie, 2. Aufl., 2, p. 170 u. f.*; und ganz ähnlich auch Edlund, Pogg. Ann. 137, p. 474, 1869*.

en den Metallen stattfindende elektromotorische Kraft und ändert ihre llung in der Spannungsreihe, denn dann würde nur die Gleichgewichtse der Elektricitäten auf denselben sich ändern. Ein dauernder Strom nte aber nicht erzeugt werden. Wir müssen daher annehmen, dass ch die Wärme selbst eine besondere elektrische Differenz E an der ärmten Löthstelle erregt wird, und durch dieselbe die Elektricitäten h entgegengesetzten Richtungen getrieben werden. — Durch den entenden Thermostrom wird die Löthstelle β erwärmt und es entsteht h hier eine bestimmte (positive oder negative) thermoelektromotorie Kraft E_1, welche sich zu der Kraft E in α addirt. Ist R der gemte Widerstand der Schliessung, so ist die Intensität des durch E E_1 in der Schliessung hervorgebrachten Stromes:

$$I = -\frac{E + E_1}{R}.$$

ser Werth erhält das negative Vorzeichen, da der Strom in entgegentzter Richtung fliesst, wie es die Ausgleichung der an den Löthstellen ch die Wärme von einander geschiedenen Elektricitäten durch die hstellen selbst bedingen würde.

Denken wir uns die Elektricitäten zu beiden Seiten der Löthstelgelagert, so bringt der Strom bei dem Durchgang durch dieselben e Arbeit hervor, welche in α gleich $-E(E + E_1)/R$, in β gleich $E_1(E + E_1)/R$, zusammen also gleich $-(E + E_1)^2/R$ ist. Die den Arbeitsleistungen sind positiv oder negativ, je nachdem die Elekität von einem niedrigeren zu einem höheren Potentialniveau übert oder umgekehrt. In dem übrigen Schliessungskreise ist in Folge gewöhnlichen Erwärmung die Arbeit $(E + E_1)^2/R$.

Die Summe aller drei Werthe ist, wenn die Thermokette nur in Arbeit verbraucht und leistet, gleich Null. Der durch die Erwärng der Löthstelle α erzeugte Thermostrom hat eine solche Richtung, s er für sich die Löthstelle α erkälten, β erwärmen würde. Denken die Löthstellen auf constante Temperaturen T und T_1 erhalten, wo $> T_1$ ist, so findet in der Thermokette ein beständiger Uebergang von rme von α zu β statt.

Wir wenden hiernach auf die Thermokette den zweiten Hauptsatz mechanischen Wärmetheorie an, indem wir T und T_1 nur um den inen Werth dT verschieden annehmen.

Sind die absoluten Temperaturen zweier benachbarter Körper, zwien denen Wärme übergeht, T und $T - dT$, und wird dabei eine gese Wärmemenge zu Arbeit verbraucht, so verhält sich die verbrauchte rme zur übergegangenen Wärme wie dT zu T.

Die an den Löthstellen verbrauchte Wärme ist, in Arbeitseinheiten gedrückt, in Summa gleich $(E + E_1)^2/R$; da aber die elektromotorien Kräfte Functionen der Temp[illegible] E_1 der Kraft E ade entgegenwirkt, so kann m[illegible]

$$E_1 = -\left(E - \frac{dE}{dt}\,dT\right)$$

setzen. Dann ist die verlorene Arbeit auch:

$$\frac{(E+E_1)^2}{R} = -\frac{1}{R}\left(\frac{dE}{dT}\right)^2 dT^2.$$

Die in Arbeitseinheiten ausgedrückte übergegangene Wärmemenge ist gerade so gross, wie die an der kälteren Löthstelle erzeugte, und also gleich

$$-\frac{E(E+E_1)}{R} = \frac{E}{R}\frac{dE}{dT}\,dT.$$

Nach dem zweiten Hauptsatz wird so

$$\frac{dE}{E} = \frac{dT}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

woraus folgt, wenn ε eine von der Natur der einander berührenden Stoffe abhängige Constante ist:

$$E = \varepsilon T \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

Die elektromotorische Kraft an jeder Löthstelle der Thermokette ist also ihrer absoluten Temperatur direct proportional. Deshalb entspricht auch die elektromotorische Kraft einer aus zwei Metallen mit zwei Löthstellen gebildeten Thermokette der Temperaturdifferenz derselben.

Dieses Resultat stimmt mit der Erfahrung überein, dass in einem geschlossenen Kreise von beliebig vielen Metallen $abcd\ldots l$ bei gleicher Temperaturerhöhung aller Löthstellen kein Strom entsteht. Ist nämlich bei einer beliebigen Temperatur die Summe der elektromotorischen Kräfte $E_{ab} + E_{bc} + E_{cd} + \cdots E_{la} = 0$, so ist $E_{ab} = \varepsilon_{ab} T$, $E_{bc} = \varepsilon_{bc} T$ u. s. f., also die Summe:

$$E_{ab} + E_{bc} + \cdots E_{la} = (\varepsilon_{ab} + \varepsilon_{bc} + \cdots \varepsilon_{la})\,T = 0.$$

Nach Gleichung 1) ist ferner $dE/dT = E/T$. Sind bei zwei Thermoketten, deren eine Löthstelle auf dieselbe Temperatur T gebracht worden ist, die elektromotorischen Kräfte daselbst E und E_1, so verhält sich:

$$\frac{dE}{dT} : \frac{dE_1}{dT} = E : E_1.$$

Die Aenderungen der thermoelektromotorischen Kraft sind also der elektromotorischen Kraft E bei der Anfangstemperatur T direct proportional. Damit stimmt überein, dass die an der nicht erwärmten Löthstelle auftretende (Peltier'sche) Temperaturänderung, welche der daselbst stattfindenden Vermehrung der elektromotorischen Kraft proportional ist, bei den Metallen am bedeutendsten ist, welche bei der Erwärmung ihrer Löthstelle die stärksten Thermoströme geben.

Finden in den Metallen der Thermokette in Folge des Wärmeabfalls 520
von der erwärmten zur abgekühlten Löthstelle Structuränderungen und in Folge dessen thermoelektrische Erregungen statt, so kann man an einer Stelle, an welcher die absoluten Temperaturen zweier einander berührender Elemente desselben Metalls T und $T + dT$ sind, die daselbst erzeugte thermoelektromotorische Kraft

$$dE = T d\varphi(T) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

setzen, wo $\varphi(T)$ dem Werthe ε in §. 519 entspricht. Daraus folgt, wenn die Temperaturen an den Enden des Metallstückes T_1 und T_2 sind, die gesammte innere elektromotorische Kraft

$$E_{12} = \int_{T_1}^{T_2} T d\varphi(T) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

Da φ nur absolute Constanten und Constanten des Metalls und T enthält, so muss

$$E_{12} = -E_{21}$$

sein. Die thermoelektrische Erregung in jedem Metall hängt also nur von der Temperatur der Enden, nicht von der Vertheilung der Temperaturen ab, und in einem geschlossenen Draht kann durch Temperaturungleichheiten irgend einer Art kein Strom entstehen.

Dann ist auch ohne weitere Rechnung ersichtlich, wenn z. B. die eine Contactstelle je zweier Metalle A und B, B und C, C und A auf der Temperatur T, die andere auf der Temperatur Null erhalten wird, auch wenn in den Metallen selbst thermoelektrische Erregungen in Folge ihrer Structuränderungen durch die Temperaturverschiedenheit eintreten, dass die thermoelektromotorische Kraft an den Contactstellen $E_{AB} = E_{AC} + E_{CB}$ ist, wie ohne den letzteren Einfluss; indem die elektromotorischen Kräfte in den Drähten selbst sich gerade aufheben [1]).

In ähnlicher Weise kommt W. Thomson [2]) zu demselben Resultat, 521
wie Clausius.

Sind zwei Metalle an zwei Stellen verlöthet, welche die absoluten Temperaturen T und T_1 erhalten, so sei die an den Löthstellen verbrauchte und entwickelte Wärme W und W_1. Dann ist die durch diese Wärmeänderungen erzeugte elektromotorische Kraft:

$$E = a(W_1 - W) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

wo a das mechanische Wärmeäquivalent ist. Nach dem Carnot'schen Princip ist

$$\frac{W_1}{T_1} - \frac{W}{T} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

---

[1]) Budde, Pogg. Ann. **153**, p. 343, 1874*; Ann. de Chim. et de Phys. [5], **3**, p. 208, 1874*. — [2]) W. Thomson, Phil. Mag. [4], **11**, p. 214 u. 281, 1856*.

Ist T_1 von T sehr wenig verschieden, so ist $T_1 = T + dT$ und
$W_1 = (W + dW)/dT . dT$ und dE statt E zu setzen, welcher We
der elektromotorischen Kraft bei der kleinen Temperaturdifferenz dT
spricht. Bei Einführung dieser Werthe in 1) und 2) ergiebt sich:

$$dE = a \frac{dW}{dT} dT, \quad \frac{dW}{W} = \frac{dT}{T},$$

also

$$W = const. T; \quad dE = a \frac{W}{T} dT = const. a . dT \quad \ldots$$

Die elektromotorische Kraft an jeder Löthstelle, welche gleich
ist, ist also wiederum der absoluten Temperatur derselben, und die
sammte elektromotorische Kraft an beiden Löthstellen der Differen
ihrer Temperatu — Eine Verification der Gleic
$dE = a W/T . d$ ung der Wärmemenge W zu de
soluten Temperat zu diesem Zweck die elektro
rische Kraft E eine es in absolutem Maass messen,
rend seine Löthst emperaturdifferenz dT erhielten
dann beim Dur nes von bekannter Intensität
dasselbe die an gte Wärmemenge W messen.
man W und T b nan dadurch die Wärmemenge f
welche zur Erze es von der Intensität Eins bei
schiedenen Tempe h ist.

22 Tritt in Folge der verschiedenen Structur der Metalle der Th
kette an ihren ungleich warmen Stellen beim Durchgang des St
das Peltier'sche Phänomen auf, so können wir annehmen, wen
Temperaturen zweier benachbarter Stellen T und $T + dT$ sind,
die daselbst entwickelten Wärmemengen dem Werth dT propor
sind. Dann ist die durch einen Strom von der Intensität I beim D
gang durch diese Stellen in der Zeiteinheit erzeugte Wärme gleich
zu setzen, wo σ eine von der Natur des betreffenden Metalles abhä
positive oder negative Constante, die von **Thomson** sogenannte
fische Wärme der Elektricität ist (vergl. §. 504).

In einem Kreise von zwei an zwei Stellen verlötheten Metall
und B, für welche der Werth σ gleich σ_1 und σ_2 ist, ändern sich
nach die Gleichungen 1) und 2) des vorigen Paragraphen um in

$$E = a (W - W_1) - a\left(\int_T^{T_1} \sigma_1 dT + \int_{T_1}^{T} \sigma_2 dT\right) \quad \ldots$$

$$\frac{W}{T} - \frac{W_1}{T_1} - \left(\int_T^{T_1} \frac{\sigma_1}{T} dT + \int_{T_1}^{T} \frac{\sigma_2}{T} dT\right) = 0.$$

Ist wiederum T_1 nur um dT von T verschieden, so d
drücke:

$$dE = a\left(\frac{dW}{dT} + \sigma_1 - \sigma_2\right) dT \quad \ldots \ldots \quad 2)$$

$$\frac{d\left(\frac{W}{T}\right)}{dT} + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} = 0 \text{ oder } \sigma_1 - \sigma_2 = \frac{W}{T} - \frac{dW}{dT} \quad \ldots \quad 3)$$

und aus beiden folgt dieselbe Gleichung wie oben:

$$dE = a\,\frac{W}{T}\,dT \quad \ldots \ldots \quad 4)$$ [1]

Aus Gleichung 4) folgt ferner 523

$$\frac{d\left(\frac{W}{T}\right)}{dT} = \frac{1}{a}\,\frac{d^2E}{dT^2},$$

und wenn dieses in Gleichung 3) eingesetzt wird,

$$\sigma_2 - \sigma_1 = \frac{T}{a}\,\frac{d^2E}{dT^2} \quad \ldots \ldots \quad 5)$$

Erleidet nur eins der beiden Metalle durch die Temperaturvertheilung eine solche Structuränderung, dass ein hindurchgeleiteter Strom in demselben eine thermoelektrische Wärmeveränderung hervorruft, ist also z. B. $\sigma_1 = 0$ (wie für Blei), so ist bei der Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ der Enden des anderen Metalls die in demselben durch einen Strom I erzeugte Wärme

$$W_{\sigma_2} = I\int_{T}^{T_1} \sigma_2\,dT = \frac{I}{a}\int_{T}^{T_1} T\,\frac{d^2E}{dT^2}\,dT \quad \ldots \ldots \quad 6)$$

Ist dann bei einer beliebigen anderen Combination die Wärmemenge, welche ein Strom von der Intensität I an der einen Contactstelle, deren Temperatur T_0 sei, hervorruft, gleich W_0, so ist nach Gleichung 4)

$$W_0 = \frac{1}{a}\,I\,T_0\,\frac{dE_0}{dT} \quad \ldots \ldots \quad 7)$$

Mittelst der Gleichungen 6) und 7) kann man $W_{\sigma e}$ und W_0 mit einander vergleichen [2].

---

[1]) Indem Avenarius (Pogg. Ann. **149**, p. 372, 1873*) die an jeder Stelle des ungleich erwärmten Metalls auftretende elektromotorische Kraft $a\sigma dT$ zugleich der absoluten Temperatur daselbst, also gleich $\beta T dT$, daher $\sigma = \beta T/a$ …zt, sucht er obige Formel mit seiner §. 354 erwähnten empirischen Formel …die thermoelektromotorische Kraft in Einklang zu bringen. Indess ist doch …it ganz allgemein anzunehmen, dass die die Aenderung von σ bedingenden …ählichen Cohäsionsänderungen, ganz abgesehen von etwaigen plötzlichen …erungen, in einem so einfachen Verhältniss mit der Temperatur vor sich …n, wie dies auch die §. 361 erwähnten Versuche mit Eisen zeigen. Siehe … Clausius, Pogg. Ann. **150**, p. 645, 1873*. — [2]) Budde, l. c.

524 Nimmt man an, dass die Werthe σ der absoluten Temper betreffenden Stelle entsprechen, also $\sigma_1 = k_1 T$, $\sigma_2 = k_2 T$ ist, bei Integration der Gleichung 3)

$$W = (k_1 - k_2)(T_{12} - T) T \quad . \; . \; . \; . \; .$$

wo T_{12} die Integrationsconstante ist; dann wird bei Einführung chung 4) und Integration derselben innerhalb der Temperature T_1 die elektromotorische Kraft

$$E = a(k_1 - k_2)(T_1 - T_0)\left(T_{12} - \frac{T_1 + T_0}{2}\right) \quad .$$

Dies ist die bereits §. 354 erwähnte Gleichung, in der T_{12} die T tur des neutralen Punktes ist. Auf diese Weise gewinnt die Fo Avenarius eine theoretische Begründung[1]).

Selbstverständlich können mit der Härteänderung durch di mung auch die Werthe $(k_1 - k_2)$ sich ändern, wo dann com Verhältnisse eintreten.

525 Die Werthe W_0 und $W_{\sigma\tau}$ [Gleichung 6) und 7) des §. Budde mit einander verglichen, indem er durch einen selbs Foucault'schen Commutator abwechselnd einen Strom ei von vier Bunsen'schen Elementen durch eine Thermosäule, b aus 11 Eisen- und 10 Kupferdrahtstücken von etwa je 5 cm Lä $1^1/_2$ mm Dicke, leitete, und sie sodann mit einem Spiegelgalv verband. Es wurde abgewartet, bis der Ausschlag desselben cons Die Thermosäule befand sich in einem Luftbade, in welchen höhere Temperaturen gebracht werden konnte. Da man bei den Temperaturerhöhungen durch den Strom die Wärmeverluste na den ersteren proportional setzen konnte, so lässt sich die bei l des constanten Zustandes stattfindende Temperaturerhöhung pro W, also gleich *const* $dE/dT \,.\, T$ setzen. Ist die Temperatur Versuch T, sind also die Löthstellen auf die Temperaturen T + $T - \varDelta$ gebracht, so ist die elektromotorische Kraft des I gleich $E_{T+\varDelta} - E_{T-\varDelta}$, oder bei Entwickelung nach der Tayl Reihe gleich

$$2\,\varDelta\,\frac{dE}{dT} = const\; T\left(\frac{dE}{dT}\right)^2 .$$

Bei den Versuchen zeigte die Ablenkung der Galvanom ein Minimum der Erwärmung W bei etwa 245°, und ein Wied treten derselben in demselben Sinne bei höheren Temperaturen für die Temperatur des Maximums der elektromotorischen Kr

---

[1]) Tait, Nature, 23. Mai 1873*; Pogg. Ann. **152**, p. 427, 1874* R. S. Edinb. 1872 und 1873*; Dec. 1, 1873, p. 125*. Vergl. auch A Pogg. Ann. **149**, p. 372, 1873*.

rth $dE/dT = 0$ sein muss, so müsste hiernach auch bei 245° ein ximum der thermoelektromotorischen Kraft auftreten. In der That eren die Versuche von Gaugain, dass ein Thermoelement aus Kupfer Eisen, dessen eine Löthstelle auf 20° C. erhalten ist, bei einer Ermung der anderen Löthstelle auf etwa 265° dieses Maximums zeigt.

Setzt man z. B. nach den Versuchen von Gaugain die elektromoschen Kräfte von

$$\text{Pb—Fe} = 0{,}1865\ (t - 20) - 0{,}00027\ (t - 20)^2$$
$$\text{Pb—Cu} = 0{,}0306\ (t - 20) + 0{,}000055\ (t - 20)^2$$
$$\text{Cu—Fe} = 0{,}166\ (t - 20) - 0{,}00032\ (t - 20)^2$$

wird, da für Blei keine Structuränderung mit der Erwärmung anzumen ist, für Eisen und Kupfer resp. $d^2E/dT^2 = -0{,}00054$ und ,00011 und für die Combination Kupfer-Eisen bei 0° C. oder + 274° olut) $dE_0/dT = 0{,}169$. Werden diese Werthe in die Gleichungen 6) 7) eingesetzt, und $t = 0^0$, $t_1 = 100^0$ C. gesetzt, so ergiebt sich

$$\text{für Eisen } W_{\sigma(0-100)\text{Fe}} = -\ 0{,}38\ W_{0(\text{Cu}-\text{Fe})}$$
$$\text{für Kupfer } W_{\sigma(0-100)\text{Cu}} = +\ 0{,}08\ W_{0(\text{Cu}-\text{Fe})}$$

Die thermoelektrischen Vorgänge in den einzelnen Metallen, namentim Eisen, sind demnach nicht gegen die an der Contactstelle derselzu vernachlässigen [1]).

Die in Gleichung 4) §. 522 ausgesprochene Beziehung ist auch von 526
ty [2]) bei seinen Versuchen über die thermoelektrischen Ströme (§. 506) das Peltier'sche Phänomen in Flüssigkeiten geprüft worden. Bei ärmung der einen Elektrode einer mit Kupfervitriollösung gefüllten e mit Kupferelektroden ergiebt sich aus ersteren Versuchen dE/dT 696 . 10^{-6} $D = 696 . 1{,}12 . 10^2$ absolute Einheiten (cm, gr, sec.). Da iesem System $a = 4{,}2 . 10^7$ ist (vergl. S. 435, Anm.), so folgt hier- $W = 0{,}528$.

Bei den Versuchen über das Peltier'sche Phänomen wurde das gechte Thermometer in 120 Secunden um 0,471° erwärmt, was der Erzeug von 4,77 Wärmeeinheiten entspricht. Die Peltier'sche Erwärmung Durchleiten des Stromes wurde durch die Formel $w = \alpha i + \beta i^2$ estellt, in welcher $\alpha = 6{,}018$ war. Danach ergiebt sich die dem tier'schen Phänomen entsprechende Wärmemenge pro Secunde W $(6{,}018 . 4{,}477)/(0{,}471 . 120) = 0{,}5078$, was mit obigem Werthe gut reinstimmt; namentlich mit Rücksicht darauf, dass durch Leitung und mungen in der Flüssigkeit die Elektroden Wärme nach aussen aben können.

Weiter folgt aus den Formeln, dass, wenn die eine Löthstelle des 527
ermoelementes die Temperatur des neutralen Punktes besitzt, auch

[1]) Vgl. Budde, Pogg. Ann. 153, p. 343, 1874*; 3, p. 208, 1874*. — [2]) Bouty, mpt. rend. 90, 987, 1880*; Beibl. 4, p. 682*.

die Erwärmung derselben durch einen Strom verschwindet. ziehung ist von **Naccari** und **Bellati**[1]) bis zu einem gewis geprüft worden. Sie brachten die beiden Enden eines ⊓förm gels von Wismuth, an welche übersponnene Kupferdrähte gel ren, in Reagirgläser voll hochsiedendem Petroleum, von denen eine in einem Calorimeter von sehr dünnem Kupferblech befand die Temperatur der Löthstelle des Thermoelementes im Calorimet so wurden in einer Secunde im Mittel durch einen Strom von de magnetischen Intensität Eins daselbst 0,03046 kleine (gr) Calorie

Bei den Versuchen bei höheren Temperaturen waren die Re mit je 210,244 g Quecksilber gefüllt und hingen in einem grosse glase, an dessen Wänden ein polirter Kupfercylinder anlag, um lung zu ver and wieder in einem Erwärmu voll Alkoho oll verschieden concentrirter säure. Je m ung der Flüssigkeit war ihr Si und somit ganzen Apparates verschied Temperatur m Durchleiten des Stromes wu ein ⊓förm gelgalvanometer verbundenes E silber-Therm welches vorher direct mit einem meter verglic renz der Temperaturerhöhung Reagirgläser ei abwechselnder Stromesricht nach den ge die relative (**Peltier**'sche änderung für die absolute Temperatur T

$$p = 0,02022 + 10^{-5} \,.\, 8,0908\,(T - 18) - 10^{-6}\; 0,01888\,(T$$

wonach das **Peltier**'sche Phänomen für die absolute Tem = 896,1 verschwinden müsste. Bei der Erwärmung des Ther tes war die elektromotorische Kraft

$$E = 12309 \,.\, 10^{-10}\,(T_1 - T)\left\{877,78 - \frac{T_1 + T_2}{2}\right\},$$

wonach also die Temperatur des neutralen Punktes 877,78 ist, obiger Zahl gut übereinstimmt.

Weiter ist, wenn man die Wärmeerzeugung in der Secun nach der Formel 8) des §. 524 mit Zuhülfenahme der $a(k_1 - k_2) = 12\,309 \,.\, 10^{-10}$ aus der Formel für die elektro Kraft berechnet, $W = 0,045914$, statt der oben gefundenen 0, nen Calorien, eine freilich nicht unbeträchtliche Abweichung.

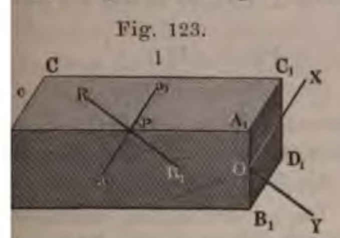
Bei anderen Versuchen mit einem Eisenzinkelement erg **Peltier**'sche Wirkung bei 13,8⁰ gleich 0,00578 bis 0,006 0,006065), während aus der Curve für seine thermoelektro Kraft von 0 bis 80⁰ dieselbe gleich 0,005923 folgt[2]).

---

[1]) **Naccari** und **Bellati**, Atti del R. Istituto Veneto [5] 4 Beibl. 2, p. 223*. — [2]) **Bellati**, Atti del R. Ist. Ven. [5], 5, 1 p. 638*.

Von denselben Betrachtungen weitergehend berechnet Thomson[1]) die 528
oelektrischen Verhältnisse krystallinischer Körper. Wir wollen hier
as Verhalten solcher Körper betrachten, welche eine vorherrschende
etrieaxe haben, wie z. B. Wismuthstangen. — Es sei ABC_1D_1,
123, eine solche parallelepipedische Stange, deren Kanten $AB = b$,
$= c$, $AA_1 = l$ seien. Ihre Spaltungsrichtung sei parallel OY, ihre
erselben normale Symmetrieaxe OX, welche parallel der Ebene
BB_1 liege. Es mag die elektromotorische Kraft einer nach der Richtung OX aus einem Stücke Wismuth geschnittenen Stange gegen eine an ihr Ende gelöthete Stange eines Metalles M gleich ϑ, die einer nach der Richtung OY geschnittenen Stange gleich φ sein. Die Stange ABC_1D_1 sei ganz vom Metall M umgeben, und durch

Fig. 123.



anze Masse werde ein Strom von der Intensität I in der Rich-
AA_1 geleitet, mit welcher die Axe OX den Winkel ω mache. Die
igkeit des Stromes oder seine Intensität in jeder Einheit des Quer-
tes der Stange ist dann

$$i = \frac{I}{cb} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

Wir können uns den Strom in der Einheit des Querschnittes in der
e und dem umgebenden Metall an einem Punkt P ihrer Grenzfläche
ei Componenten aPa_1 und RPR_1 parallel OX und OY zerlegen,
Gesammtintensität $i \cos\omega$ und $i \sin\omega$ ist. Da dieselben durch die
inkel ω gegen OX geneigte Fläche AA_1CC_1 fliessen, so ist ihre
ität auf der Einheit dieser Fläche $i \sin\omega \cos\omega$ und $i \cos\omega \sin\omega$.
st das mechanische Wärmeäquivalent gleich a, so wird in Folge des
tgegengesetzter Richtung erfolgenden Durchganges dieser Stromes-
nenten auf der Einheit jener Grenzfläche AA_1CC_1 die Wärmemenge
$. \cos\omega \sin\omega \,.\, T(\vartheta - \varphi)$ absorbirt (oder erzeugt), wo T die Tempe-
der Grenzfläche ist. Da die Grösse dieser Fläche gleich cl ist,
die gesammte, auf ihr absorbirte Wärme, der eine gleiche, auf
DD_1 erzeugte Wärmemenge entspricht:

$$= \frac{1}{a} icl \cos\omega \sin\omega \,.\, T(\varphi - \vartheta) = \frac{1}{a} I \frac{l}{b} \cos\omega \sin\omega \,.\, T(\varphi - \vartheta) \quad . \quad . \quad 2)$$

An den Flächen $ABCD$ und $A_1B_1C_1D_1$, wo der Strom gleich-
us dem Metall M in die Stange ein- und austritt, werden ebenso
ärmemengen

---

[1]) W. Thomson, Phil. Mag. [4] 11, p. 379 u. 433, 1856*.

$$(\Pi) = \frac{1}{a} I T (\vartheta \cos^2 \omega + \varphi \sin^2 \omega)$$

erzeugt und absorbirt.

Werden die Seitenflächen der Stange beim Hindurchlei[t]
mes I auf den Temperaturen T und T_1, und die Temperatur[e]
$ABCD$ und $A_1B_1C_1D_1$ gleich und constant erhalten, sin[d]
an den Seitenflächen erzeugten und absorbirten Wärmemeng[en]
(W_1), dieselben an den Endflächen gleich $\pm (\Pi)$, so haben
chungen

$$E = a[(W) - (W_1)]; \qquad \frac{(W)}{T} - \frac{(W_1)}{T_1} = ($$

wo E die in der Richtung AA_1 wirkende elektromotoris[c]
zeichnet, welche durch die Temperaturänderung der Seitenflä[chen]
wird, und die Werthe (W) und (W_1) durch die aus der Gle[ichung]
haltenen Ausdrücke ersetzt werden. Die an den Enden e
verlorenen Wärmemengen (Π) verschwinden hier, da sie gl
gegengesetzt sind. Ist T_1 von T nicht sehr verschieden,
$T_1 = T + dT$ setzen, so ist, wie in §. 521

$$dE = a \frac{(W)}{T} dT.$$

Ist die Temperaturdifferenz grösser, so erhalten wir
durch Integration dieses Ausdruckes innerhalb der gegebene[n]
grenzen.

Denken wir uns, während die beiden Seitenflächen
BB_1DD_1 der Stange die Temperaturen T und T_1 besitze[n]
$ABCD$ und $A_1B_1C_1D_1$, welche auf der constanten Tem[peratur]
halten werden, mit einem Galvanometer verbunden, so
gekehrt durch die elektromotorische Kraft E, welche in
der Länge AA_1 der Stange wirkt, ein Strom, dessen Inten[sität]
rechnung der Widerstände zu finden ist.

Sind die Enden $ABCD$ und $A_1B_1C_1D_1$ dagegen a[uf]
raturen T und $T + dT$ gebracht, und werden die Seitenflä[chen]
constanten Temperatur erhalten, so findet man ebenso di[e]
zeugte elektromotorische Kraft:

$$dE_1 = a \frac{(\Pi)}{T} dT$$

wo $(\Pi) = T/a \,.\, (\vartheta \cos^2 \omega + \varphi \sin^2 \omega)$ ist.

Diesen Formeln fügt Thomson stets noch ein Glied
die etwaige Wärmeentwickelung durch den Strom im In[nern der]
gleich erwärmten Metalle selbst darstellt. Wir haben u[ns]
die Bedeutung desselben in §. 505 ausgesprochen.

In Betreff des Verhaltens der Metalle mit drei ungleic[hen]
weisen wir auf die Originalabhandlung.

4. Beziehungen der thermoelektrischen Ströme und der Temperaturänderungen der Contactstellen heterogener Leiter durch den Strom zu dem anderweitigen physikalischen Verhalten der Körper.

Man hat vielfach versucht, die Erregung der thermoelektrischen 529
Ströme, resp. das denselben reciproke Peltier'sche Phänomen mit dem sonstigen Verhalten der einander berührenden Körper in Beziehung zu setzen.

Zuerst sollte die verschiedene Vertheilung der Wärme zu beiden Seiten der Berührungsstelle der heterogenen Körper die Ströme bedingen.

Insofern dieselbe durch die verschiedene Dicke der einander berührenden Metallstäbe verursacht wird, erregt sie indess nach den Versuchen von Magnus und Le Roux keine Thermoströme, wenn nicht dabei Spannungen und Pressungen in den Metallmassen selbst secundär auftreten.

Auch wenn man auf der Mitte eines homogenen Metallstabes ein kurzes Metallrohr durch zwei Korke befestigt[1]) und durch dasselbe einen Dampfstrom leitet, oder auch den Metallstab ebendaselbst durch eine Lampe erhitzt, sodann aber den Abfall der Wärme zu beiden Seiten der erhitzten Stelle verschieden macht, indem man den Stab auf der einen Seite dicht an jener Stelle durch ein Wasserbad abkühlt, auf der anderen aber frei in der Luft lässt, oder auch plötzlich an der einen Seite der erwärmten Stelle durch einen nassen Pinsel abkühlt, erhält man bei Verbindung seiner beiden Enden mit dem Galvanometer keinen Strom. Eben so wenig erhält man einen Strom in einem vollkommen homogenen Draht, wenn man denselben durch allmähliches Fortrücken einer untergestellten Lampe nach einander an verschiedenen Stellen erhitzt, vorausgesetzt, dass er dabei nicht seine Härte ändert. — Aehnliches hat Wild[2]) bei Flüssigkeitssäulen beobachtet[3]).

---

[1]) Mousson, Archives de l'El. 4, p. 5. — [2]) Wild, Pogg. Ann. 103, p. 358, 1858*. — [3]) Kühlt man einen Draht von der Lufttemperatur l an einer Stelle auf die Temperatur k ab, und erhitzt ihn an einer daneben liegenden Stelle durch eine Flamme auf die Temperatur h, so erhält man bei gehöriger Vorsicht keinen Thermostrom, da stets zwischen den auf die Temperaturen k und h gebrachten Stellen eine Stelle von der Temperatur l ist und so bei der Reihenfolge der Temperaturen $l.k.l.h.l$ kein Grund für eine Stromerregung vorliegt. Die dabei beobachteten Ströme (vgl. z. B. Hoor- Wied. Ann. 9, 558, 1880*) beruhen wohl ganz secundär auf einer Ve der Flamme, wodurch die Contactstelle der durch die Erhitzung d gemachten und der noch harten kälteren Stellen erwärmt wird.

Aus demselben Grunde entsteht bei Berührung eines heissen und eines kalten Drahtes in Folge des schnellen Temperaturabfalls an der Contactstelle allein kein rein thermoelektrischer Strom, da auch hier nur eine ungleiche Vertheilung der Wärme zu beiden Seiten der Berührungsstelle stattfindet. Dass in diesem Fall auch der blosse Uebergang der Wärme vom heisseren zum kälteren Metall die Entstehung des Stromes nicht bedingt, wird einmal durch die verschiedene Richtung des Stromes bei verschiedenen Metallen, dann auch durch die Abwesenheit jedes Stromes beim Zusammenbringen von heissem und kaltem Quecksilber nachgewiesen.

Vielmehr dürften, wie bereits erwähnt, Spannungen eintreten und Oberflächenschichten der Drähte, welche hierbei an beiden Seiten ungleich heiss sind, gegen die Drähte elektromotorisch wirken [1]).

Auch die verschiedene relative Leitungsfähigkeit der sich berührenden Metalle ist ohne wesentlichen Einfluss, da z. B. die in ihrer Leitungsfähigkeit sehr weit von einander stehenden Metalle Zink und Silber eine sehr viel schwächere thermoelektromotorische Kraft besitzen, als die fast gleich guten Leiter Eisen und Stahl. Auch müssten, wie Gaugain [2]) hervorhebt, Kupfer und Zink bei 356° resp. 20° gleich gut leiten, da bei diesen Temperaturen der Löthstellen kein Strom eintritt.

Dasselbe Beispiel kann dazu dienen, um die Annahmen zu widerlegen, dass die Verschiedenheit der Wärmestrahlung zwischen den sich berührenden Metallen oder ihrer specifischen Wärmen die Ursache der thermoelektrischen Ströme sei [3]). Erstere Annahme hatte namentlich Wrede [4]) benutzt, um die Umkehrung des Stromes zwischen Eisen und Kupfer bei höheren Temperaturen zu erklären, da bei niederen Temperaturen Eisen, bei höheren Kupfer ein bedeutenderes Strahlungsvermögen besitzt (sich schneller abkühlt), als das andere Metall. — Dass die verschiedene Strahlung nach aussen keine Thermoströme verursacht [5]), ist daraus ersichtlich, dass, wenn man einen ganz homogenen Draht zur Hälfte mit Tuschfarbe schwärzt oder mit einem schlechten Leiter umgiebt und an der Stelle erhitzt, wo der unbedeckte Theil mit dem bedeckten zusammenstösst, durchaus keine Abweichung der Nadel des mit den Enden des Drahtes verbundenen Galvanometers erfolgt. Freilich erhält man, wenn man z. B. einen Neusilberdraht zur Hälfte verkupfert, beim Erhitzen der Berührungsstelle der verkupferten und nicht verkupferten Hälfte einen Strom; indess entsteht dieser Strom zwischen den heterogenen Metallen Kupfer und Neusilber.

530 Wir können auch nicht annehmen, dass die Thermoströme nur dadurch entstehen, dass die Temperaturerhöhung die Stellung der Metalle

---

1) Vergl. auch Wild, l. c. — 2) Gaugain, Ann. de Chim. et Phys. [3] 65, p. 5, 1862*. — 3) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. 41, p. 365, 1829*. — 4) Wrede, Pogg. Ann. 55, p. 175, 1842*. — 5) Mousson, l. c.; Magnus, l. c.

Spannungsreihe ändert und so an der heissen und kalten Contact-
er Metalle verschiedene Potentialdifferenzen auftreten. Denn wäre
der Fall, so würden auch die erhitzten Metalle in der Span-
eihe gegen die kalten Metalle elektromotorisch wirksam sein und
le z. B. beim Erhitzen der einen Löthstelle eines in sich ge-
nen Thermoelementes von Kupfer und Eisen eine Reihe von Me-
heisses Eisen, heisses Kupfer, kaltes Kupfer, kaltes Eisen, heisses
uf einander folgen, die alle der Spannungsreihe angehören und
Strom in ihrem Kreise liefern können.

ich sind die thermoelektromotorischen Kräfte E einiger Combi-
n von Metallen, welche sich nach Le Roux aus der Beobachtung
tier'schen Phänomens ergeben, durchaus nicht gleich oder pro-
l ihren direct von Pellat[1]) bestimmten elektroskopischen Span-
S beim Contact. So ist für:

	Cu Fe	Cu Cd	Cu Zn	Cu Bi	Cu Sb
$10^4 E$	+ 29	+ 5	+ 4	+ 219	+ 55
$10^2 S$	+ 13	+ 61	+ 80	+ 22	+ 25

dess ist zu beachten, dass bei den Versuchen über die Elektrici-
gung beim Contact nicht die reinen Metalle, sondern ihre Ober-
chichten mit einander in Berührung kommen.

enso ist die Möglichkeit ausgeschlossen, dass etwa durch äussere
ungen, z. B. überwiegende Oxydation des einen Metalles des
elements, die Thermoströme erzeugt würden. Dann dürften ge-
Härteunterschiede der beiden einander berührenden Stoffe eines
elements, z. B. von hartem und weichem Kupfer, nicht so starke
motorische Erregungen bedingen. Man könnte die Metalle über-
golden oder versilbern und so ihre der Atmosphäre ausgesetzten
chen ganz gleich machen, ohne diese Erregungen zu beeinträch-
Ueberdies hat Young[2]) ein Thermoelement, bestehend aus einem
aht, welcher zwischen zwei conaxiale Platindrähte gelöthet ist,
Vacuumröhre eingeschlossen, aus deren Enden die mit einem
meter verbundenen Enden der Platindrähte hinausragten. Nach
rkem Evacuiren und bei der Erwärmung der einen oder anderen
lle durch Erhitzen der umliegenden Stelle der Röhre, z. B. durch
ne, erhielt er die gleiche Wirkung wie in der Luft.

531 r können deshalb, gestützt auf die Thatsachen, bisher nur mit
us[3]) die Annahme machen: „dass die Wärme selbst bei
ldung und Erhaltung der Potentialniveaudifferenz
Berührungsstelle der heterogenen Leiter wirksam

ellat, Journ. de Phys. 9, p. 122, 1880*; Beibl. 4, p. 555*.
ourn. [3] 20, p. 318, 1880*; Beibl. 5, p. 45*. — 3) Cl
, p. 172, 1880*.

ist, indem die Molecularbewegung, welche wir Wärme nennen, die Elektricität von dem einem Stoffe zum anderen zu treiben strebt und nur durch die entgegenwirkende Kraft der beiden dadurch gebildeten elektrischen Schichten, wenn diese eine gewisse Dichtigkeit erreicht haben, daran verhindert werden kann."

532 In welcher Weise durch die Erwärmung die Elektricität fortgetrieben wird, vermögen wir noch nicht zu sagen.

Die Phänomene, nach denen W. Thomson annimmt, dass die Wärme in den verschiedenen Leitern durch den galvanischen Strom in verschiedenen Richtungen und verschieden schnell fortgeführt wird, und sogar den Begriff einer besonderen „specifischen Wärme der Elektricität" einführen zu müssen glaubte, beruhen, wie wir §. 505 gezeigt haben, durchaus auf secundären Ursachen, auf Structuränderungen der Metalle durch die Erwärmung selbst und in Folge dessen auf Wärmevorgängen an den Contactstellen derartig verschiedener Stellen desselben Metalls. Diese vermeintliche Fortführung der Wärme, welche etwa in verschiedenen Metallen verschieden schnell vor sich gehen könnte, kann also nicht ohne Weiteres zur Erklärung des Peltier'schen Phänomens, ebensowenig zu der Erklärung der damit unmittelbar zusammenhängenden Bildung der Thermoströme dienen, welche bei demselben Ideengang etwa die umgekehrte Annahme einer ungleichen Fortführung der Elektricität durch die Wärme in den verschiedenen Metallen voraussetzen würde.

533 Aehnliche Hypothesen hat F. Kohlrausch[1]) zur Erklärung der thermoelektrischen Phänomene gemacht.

Er nimmt an 1) dass mit einem Wärmestrome in bestimmtem, von der Natur des Leiters abhängigen Maasse ein elektrischer Strom verbunden ist und 2) umgekehrt durch einen elektrischen Strom die Wärme bewegt wird. 3) Endlich soll in Folge der Proportionalität zwischen Wärme- und Elektricitätsleitung die wärmebewegende Kraft des Stromes Eins in irgend einem Körper proportional der elektromotorischen Kraft des Wärmestromes in demselben Körper sein.

Es soll sich also, wenn Elektricität und Wärme moleculare Bewegungen sind, ein Bruchtheil der einen Bewegung in die andere umsetzen können. Auch soll dies dadurch bestätigt werden, dass die thermoelektrisch wirksamsten Körper schlechte Leiter sind.

Geht also die Wärmemenge W durch ein Flächenelement f im Innern eines Leiters in der Zeiteinheit hindurch und führt eine Elektricitätsmenge αW mit sich, wo α eine von der Natur der Substanz abhängige Constante ist, so ist $i = \alpha W$ die Stromintensität. Wird auf f ein Cylinder von der Länge ds errichtet, ist k das elektrische Leitungs-

---

[1]) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **156**, p. 601, 1875*.

vermögen, so ist $ds/kf = r$ der Leitungswiderstand des Cylinders, also die elektromotorische Kraft des Wärmestroms:

$$dE = \frac{\alpha W}{kf} ds,$$

oder, wenn das Temperaturgefälle du, der Wärmeleitungscoëfficient $\varkappa$, also $W = - \varkappa f . du/ds$ ist:

$$dE = - \alpha \frac{\varkappa}{k} \frac{du}{ds} ds.$$

Ist $\alpha \varkappa / k = \vartheta$, so ist:

$$\frac{dE}{ds} = - \vartheta \frac{du}{ds},$$

woraus folgt, wenn V und V_1, u und u_1 die elektrischen Potentialfunctionen und Temperaturen an zwei Punkten der Leiter sind:

$$V - V_1 = - \vartheta (u - u_1).$$

ϑ ist die thermoelektrische Constante der Substanz.

Sind zwei Metalle, für die $\vartheta = \vartheta_{I}$ und ϑ_{II} ist, an zwei Löthstellen verbunden, deren Temperaturen u_{I} und u_{II} sind, so ergiebt sich unmittelbar:

$$E = (\vartheta_{I} - \vartheta_{II})(u_{II} - u_{I}).$$

Die thermoelektromotorische Kraft hängt also nur von den Temperaturdifferenzen der Contactstellen ab und ist ihnen proportional. — Im Inneren eines homogenen Körpers ist $\vartheta_{I} = \vartheta_{II}$, also $E = 0$.

Da eine Thermokette Bi-Sb bei 1° Temperaturdifferenz der Löthstellen die elektromotorische Kraft 0,000053 D hat, oder nahe $6 . 10^6$ in absolutem Maass, so ergiebt sich für Antimon $\vartheta_{II} = 6 . 10^6$, wenn ϑ_{I} für Wismuth gleich Null gesetzt wird.

Nach diesen Hypothesen würden sich die Potentialniveaux an den Contactstellen nicht plötzlich ändern, sondern continuirlich, abgesehen von den Volta'schen Contactkräften. Ist die Potentialfunction der freien Elektricität an irgend einem Punkt einer geschlossenen Thermokette V, so würde, wenn w den Widerstand der Längeneinheit des Leiters daselbst, i die Stromintensität angiebt:

$$w . i = - \frac{dV}{dx} - \vartheta \frac{du}{dx}$$

sein müssen, woraus sich die Potentialdifferenz an zwei Punkten x_{I} und x_{II}

$$V_{I} - V_{II} = wi (x_{II} - x_{I}) + \vartheta (u_{II} - u_{I})$$

ergiebt.

Ist ϑ eine Function der Temperatur w, so verschiebt sich die Stellung der Metalle in der Spannungsreihe.

Das Peltier'sche Phänomen ist gerade das umgekehrte, denn wenn in den einander berührenden Körpern durch den Strom i die Wärme

verschieden schnell fortgeführt wird, die bewegten Wärmemengen al gleich $C\vartheta_{II} i$ und $C\vartheta_{I} i$ sind, so bleibt an der einen Contactstelle dersel ben die Wärmemenge:

$$C(\vartheta_{II} - \vartheta_{I})\, i \text{ und an der anderen } C(\vartheta_{I} - \vartheta_{II})\, i,$$

was mit der Erfahrung übereinstimmt.

Geht ein elektrischer und ein Wärmestrom gleichzeitig durch ein linearen Leiter, so leistet der Wärmestrom eine Arbeit, welche im Länge element $-\vartheta i\, du/dx . dx$ ist. Dem entsprechend verschwindet die äqu valente Wärmemenge $-i/a . \vartheta i . du/dx . dx$, wo $1/a$ das Wärmeäquivale der Arbeitseinheit ist.

Ist dw der Widerstand von dx, so ist die daselbst erzeugte Wärm menge:

$$dq = \frac{1}{a}\left(i^2 dw + \vartheta i \frac{du}{dx}\, dx\right).$$

Die Wärmemenge, welche durch einen Strom i in einem Draht vo Widerstand w entwickelt wird, an dessen Ein- und Austrittsstelle di Temperaturen u_{I} und u_{II} sind, ist demnach:

$$q = \frac{1}{a}\,[i^2 w + \vartheta i (u_{II} - u_{I})].$$

Ist $i^2 w < \vartheta i (u_{I} - u_{II})$, so dass also der Strom schwächer ist, al die durch die Temperaturdifferenz $u_1 - u_2$ erzeugte thermoelektromoto rische Kraft im Leiter, so wird die Wärmeentwickelung negativ.

Die in äussere Arbeit verwandelte Wärme entstammt hiernach in de Thermosäule nicht den Contactstellen, sondern dem Inneren der Leiter

Das Joule'sche Gesetz ist also eigentlich nur für eine überal gleiche Temperatur der Leiter richtig, die Abweichungen von demselben, wie sie von Thomson und Le Roux gefunden sind, finden aus dem Obigen ihre Erklärung.

Indess ist bereits erwähnt worden, dass diese Abweichungen, resp. die Fortführung der Wärme durch den Strom im einen oder anderen Sinne sehr wohl auf den secundären Structurverschiedenheiten in den ungleich erwärmten Metallen beruhen kann, welche auch an den Löthstellen selbst die thermoelektromotorische Kraft der Metalle gegen einander in einem anderen Verhältniss ändern können, als der Temperaturerhöhung ent spricht.

Somit fehlen bisher den Hypothesen von F. Kohlrausch, durch welche er in einfacher Gedankenfolge die Erscheinungen auf naheliegende Beziehungen zu reduciren versucht hat, doch noch die experimentellen Anhaltspunkte [1]).

Man ist demnach über den specielleren Vorgang bei der Entstehung der thermoelektromotorischen Kräfte noch durchaus im Unklaren. Bei

---

[1]) Vgl. auch Clausius, Pogg. Ann. **160**, p. 420, 1877*; Abhandl. **2**, 2. Aufl., p. 334 u. ff.*

[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]

[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]

V.

ELEKTROCHEMIE.

V.

ELEKTROCHEMIE.

Erstes Capitel.

Elektrolyse.

I. Allgemeine Resultate.

Unterbricht man den Kreis einer galvanischen Leitung an irgend einer Stelle durch verschiedene chemisch zusammengesetzte Körper, so werden viele von ihnen durch den Strom in ihre näheren Bestandtheile zerlegt, welche sich an den in den Körpern befindlichen Enden der Stromleitung ausscheiden; dagegen bleiben die Körper an allen Stellen zwischen den Enden der Leitung völlig unverändert. Diese Enden, die Wege, durch welche der galvanische Strom in die Körper eintritt, bezeichnet man gewöhnlich mit dem Namen der Elektroden, und zwar die mit dem positiven Pole der Säule verbundene Elektrode als positive Elektrode oder Anode, die mit dem negativen Pol verbundene als negative Elektrode oder Kathode. Diese Namen sind gebildet, indem man sich den Strom der positiven Elektricität von Ost nach West gerichtet und mit der Sonne auf- und niedergehend denkt. Die von den Metallen der Säule abgeleiteten Namen der Elektroden: Zinkode (+) und Platinode (—) haben keinen dauernden Eingang gefunden, ebenso die der Wasserzersetzung durch den Strom entnommenen: Sauerstoffpol und Wasserstoffpol u. s. f. Den Process der galvanischen Zersetzung bezeichnet man mit dem Namen der Elektrolyse; die Körper, welche überhaupt durch den Strom zersetzbar sind, nennt man Elektrolyte, die durch die Elektrolyse abgeschiedenen Stoffe Ionen (eigentlich Ionten). Entprechend dem Gesetze, dass entgegengesetzt elektrische Körper sich anziehen, nennt man den Bestandtheil des Elektrolyten, welcher sich an der positiven Elektrode abscheidet, den elektronegativen Bestandtheil desselben oder das Anion, den Bestandtheil, welcher sich an der negativen Elektrode abscheidet, den elektropositiven Bestandtheil oder Kation. Die meisten dieser Namen sind von Faraday [1]) gebildet. 534

[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. 7, §. 662 u. f., 1834*.

Die galvanisch-chemische Zersetzung ist zuerst im Jah[...] Nicholson und Carlisle[1]) wahrgenommen worden, als [...] Contact des Leitungsdrahtes mit den Polplatten ihrer Säule [...] machen, einen Tropfen Wasser zwischen dieselben und die En[...] tungsdrahtes brachten. Die Gasentwickelung zeigte eine Ze[...] Wassers an, welche bald von ihnen und von anderen Be[...] grösserem Maassstabe ausgeführt wurde.

535 Um durch den elektrischen Strom zersetzbar zu sein, [...] einzelnen Theilchen der chemischen Verbindungen frei bew[...] so dass sie überhaupt den elektrischen Anziehungen und A[...] folgen können. Feste Körper, wie Glas, werden im Allgem[...] durch den Strom zersetzt, selbst wenn sie Elektrolyte sind. [...] sie geschmolzen, oder wenigstens stärker erhitzt oder durch [...] den flüssigen Zustand übergeführt sind, folgen sie seiner Ei[...]

Wir haben schon angeführt, dass die Körper, welche [...] leiten, in zwei Gruppen zerfallen: in Leiter erster C[...] denen die Metalle, die Legirungen, einige Superoxyde un[...] metalle u. s. f. gehören, welche durch den Strom nicht zers[...] und in Leiter zweiter Classe, welche durch den Str[...] werden. Zu diesen letzteren Körpern gehören die sogenann[...] Verbindungen, welche aus gleichen Aequivalentzahlen ihre[...] zusammengesetzt sind, wie die nach der Aequivalentformel R[...] zusammengesetzten Oxyde, Chloride u. s. f. Ebenso sind z[...] nach der Aequivalentformel $R + XO_n$, $H + XO_n$ zusamm[...] Sauerstoffsalze und Sauerstoffsäuren zu zählen, und endlich a[...] Eisenchlorid, schwefelsauren Eisenoxyd analog zusammengese[...] welche wir ebenfalls als aus gleichen Aequivalenten zusam[...] binäre Verbindungen ansehen können, wenn wir in ihnen [...] radical ein anderes Aequivalentgewicht beilegen, als in den [...] analog der Formel RCl zusammengesetzten Salzen. [So ist ([...] lenten geschrieben) Eisenchlorür = FeCl, Eisenchlorid = Fe[...] wenn wir fe = $^2/_3$ Fe setzen.]

Diese Verbindungen zerfallen alle durch den Strom in [...] valentbestandtheile, z. B. Chlorblei in Pb und Cl, schwefelsau[...] oxyd in Cu und SO_4, ebenso Schwefelsäurehydrat in H und [...] ches letztere sich secundär in SO_3 und O zerlegt, Eisench[...] und Cl u. s. f.

Wir könnten demnach die Zersetzbarkeit durch den Str[...] Grundeigenschaft ansehen, durch welche überhaupt die a[...] Aequivalenten ihrer Bestandtheile zusammengesetzten binär[...] dungen charakterisirt sind. — Auf diese Weise sind alle Ve[...]

---

[1]) Nicholson und Carlisle, Nicholson's Journ. 4, p. 179, [...] Ann. 6, p. 340*.

lyte, deren Bestandtheile sich mit denen eines bekannten Elek-, wie KCl, $CuSO_4$ u. s. f., durch doppelte Wahlverwandtschaft chen, also auch Ferrocyankalium, Rhodankalium u. s. f., in denen lium durch Kupfer, der mit dem Kalium verbundene Atomcomplex Cl oder SO_4 ersetzt werden kann. Die Ionen dieser Verbindund diejenigen Substanzen, welche sich mit den Ionen eines bekannfachen Elektrolytes hierbei austauschen. — Wir kommen hier- der speciellen Betrachtung der Elektrolysen und ihrer Theorie

le übrigen Verbindungen, welche nicht metallisch leiten und nicht len Strom elektrolysirt werden, leiten zugleich den Strom überlicht, so namentlich chemisch reines Wasser (die Beobachtungen von Nicholson u. A., welche die Zersetzbarkeit des Wassers nachweisen sollten, sind alle mit säure- oder salzhaltigem unreinen Wasser angestellt), ferner z. B. das Anhydrid der schwefligen Säure, geschmolzene wasserfreie Schwefelsäure, Borsäureanhydrid, Fünffach-Chlorphosphor, Dreifach-Chlorschwefel, Chlorkohlenstoff, Zinnchlorid, Dreifach-Chlorarsen, Fünffach-Chlorantimon, eine ganze Reihe organischer Verbindun- s. f. Bringt man dieselben im flüssigen Zustande in ein U förmig nes Rohr, Fig. 124, taucht in beide Schenkel desselben Platin- und verbindet dieselben mit den Polen einer beliebig starken galen Säule, so findet keine Zersetzung statt [1]). Ebenso wenig beman an einem in den Stromkreis eingeschalteten Galvanometer ur die geringste Ablenkung der Magnetnadel. 536

Fig. 124.

ich durch den Strom der Reibungselektricität können lyte zersetzt werden, sowohl Salzlösungen wie Wasser. 537

senkte schon Wollaston [2]) zwei bis auf ihre Spitzen mit Siegelerzogene Silberdrähte von $^1/_{120}''$ Durchmesser in Lösung von vitriol, liess auf den einen derselben $^1/_{10}$ Zoll lange Funken vom tor der Elektrisirmaschine überschlagen und leitete den anderen dem als negative Elektrode dienenden Draht war nach 100 Umgen Kupfer abgeschieden. Bei Umkehrung der Stromesrichtung ch das Kupfer in Folge der an ihm abgeschiedenen Schwefelsäure uerstoff wieder auf. — Aehnlich wurde Lösung von Quecksilber- zwischen Golddrähten von $^1/_{100}$ Zoll Durchmesser zersetzt; der e Draht wurde amalgamirt.

Faraday, Exp. Res. Ser. 7, §. 681 u. f., 1834*. — [2]) Wollaston, Phil. 1801, p. 427*; Gilb. Ann. 11, p. 107, 1802*.

538 Auch Faraday[1]) klebte auf eine Glasplatte zwei Sta
welche resp. mit dem Conductor der Elektrisirmaschine
Erde verbunden waren. Auf dieselben stellte er gebogene
deren Spitzen in verschiedene, zwischen die Stanniolstreif
Flüssigkeiten tauchten. In Kupfervitriollösung erschien hi
negativen Elektrode Kupfer, in Jodkaliumstärkelösung an
blaue Jodstärke; mit schwefelsaurem Indigo gefärbte Sal
ebendaselbst durch das abgeschiedene Chlor gebleicht.
Spitzen auf befeuchtetes Jodkaliumpapier gestellt, so erschi
positiven Spitze Jod, mit Kochsalzlösung befeuchtetes La
wurde daselbst roth, mit Glaubersalzlösung getränktes Cu
wurde unter der negativen Spitze braun. Wurde ein befe
cumapapier unter die negative und ein Lackmuspapier unte
Elektrode gebracht, so dass sich beide berührten, so ers
Farben unter den betreffenden Elektroden zugleich. Wur
Zersetzungsapparate an verschiedenen Stellen in den Stromkre
tet, etwa zwei solche doppelte Papierstreifen auf einer Glaspl
drei Platindrähten, durch welche der Strom floss, so zeig
ihnen die Zersetzung. Waren die unter den Elektroden
Curcuma- und Lackmuspapiere durch eine 70 Fuss l
Hanfschnur getrennt, so trat doch die Zersetzung ein. —
spitze gleichschenklige Dreiecke von befeuchtetem Lackmu
cumapapier auf eine Glasplatte mit ihrer Basis gegen einand
ihren Spitzen gegenüber Platindrahtspitzen p und n angebr
dem positiven Conductor der Elektrisirmaschine und der Erd
waren, so röthete sich das Lackmuspapier an der positive
bräunte sich das Curcumapapier an der negativen; wurden
piere umgekehrt, so verschwand die Färbung.

Zu diesen Versuchen kann man auch den Thl. I, p. 447,
schriebenen Apparat anwenden, in dessen Stative unten zu
tindrähte gebracht werden, die auf dickes, auf einer Gl
gebreitetes Fliesspapier aufgedrückt werden. Das Papier
Lösungen getränkt und die Stative werden mit dem Conduc
trisirmaschine, resp. der Erde verbunden [2]).

539 Die Menge des durch den Elektricitätsstrom aus ein
abgeschiedenen Jods sollte der durch die Lösung in eine
Richtung hindurchgegangenen Elektricitätmenge proportiona
Art des Durchganges unabhängig sein, (s. w. u.) dennoch ers

---

[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. 3, §. 312, Ser. 4, §. 455 u. f.*. Aeh
mit dem Inductorium, bei denen eine positive Platinspitzenelektro
Kupfer- oder Silberlösung befeuchtetes Papier gesetzt wird, wel
mit dem negativen Pol verbundenen Blech liegt, s. Becquerel
82, p. 353, 1876*. — [2]) Ein ähnlicher Apparat von Riess, Rei
§. 610*.

bei dichteren Strömen (derselben Elektricitätsmenge in kleineren
ien und bei gut leitenden Schliessungsbogen) in Folge der geringe-
usbreitung des Stromes kleiner [1]).

Kehrt man dabei die Stromesrichtung wiederholt um, so entstehen
beiden Elektroden Jodflecke, indem das durch den ersten Strom
einer Elektrode abgeschiedene schlechtleitende Jod den Weg des
den umgekehrten Stromes abändert und sich somit nicht unmittel-
ieder mit dem an der gleichen Elektrode abgeschiedenen Alkali
verbinden kann.

Legt man ein schwach geleimtes Kartenpapier auf eine Metallplatte,
htet es auf der oberen Fläche mit Jodkaliumlösung, der man event.
Kleister zugesetzt hat, presst die Karte zwischen Löschpapier ab,
t sie mit einem sehr gleichmässigen, höchstens 0,05 Linien dicken
erblatt setzt darauf einen mit Gewichten (50 bis 500 g) belasteten
el, verbindet ihn mit dem positiven Conductor der Elektrisirmaschine
urch ein Funkenmikrometer, dessen Kugeln $^1/_2'''$ von einander ab-
, mit der Erde, so erscheint bei längerem Erregen der Elektrisir-
ine, wobei stets Funken im Funkenmikrometer übergehen, ein Bild
empels in brauner oder blauer Zeichnung auf dem Papier.

st der Conductor negativ elektrisirt, so müssen die Elektroden des
nmikrometers einander näher ($^1/_4'''$) gestellt werden, um deutliche
zu erhalten, sonst erscheinen nur unklare braune Flecke [2]).

Auch hier gehen abwechselnd gerichtete Ströme, welche die Glim-
atte laden und entladen, durch die Jodkaliumschicht und bewirken
rsetzung.

Bei vielen dieser Versuche können secundäre Umstände mitwirken. 540
ein inniger Contact der Metallelektroden mit den Lösungen vor-
n, wie z. B. beim Aufsetzen von Drähten auf befeuchtete Papier-
n, so kann durch die Funkenentladung, welche an der Contactstelle
ten kann, namentlich an der positiven Elektrode, an welcher im
eln ein Lichtbüschel erscheint, eine Zersetzung in Folge der hohen
eratur der Funken, resp. der Ozonisirung der umgebenden Luft
nden, unabhängig von der eigentlichen polaren Zersetzung oder
derselben. Durch das gebildete Ozon kann z. B. Jod aus Jodkalium-
g an einer spitzen positiven Elektrode abgeschieden werden.

Wie die Salzlösungen wird auch Wasser durch den Strom der Elek- 541
naschine zersetzt. So verband Ritter [3]) einen Zinkdraht mit dem
ven und einen Kupferdraht mit dem negativen Conductor und
e sie von beiden Seiten in eine Glasröhre voll Wasser, in der ihre

Riess, Abh. 1, p. 105*; Berl. Monatsber. 1860, p. 5 u. f.* — [2]) Riess,
Ann. 67, p. 135, 1846*; 69, p. 31, 1849*. — [3]) Joh. Wilh. Ritter,
System d. Körper, p. 174, Leipzig 1805*.

Enden 3 Linien von einander entfernt blieben. Beim Durchgang tricitätsstromes wurde das Zink oxydirt, am Platin entwickelte

Auch Andrews[1]) und Buff[2]) haben Wasser durch den Reibungselektricität zwischen Platindrähten zersetzt, welche bi Enden in Glasröhren eingeschmolzen waren. Buff erhielt da Gase vollständig gesondert, sowohl bei Anwendung von Wasser Schwefelsäure. — Zu dieser Zersetzung bedarf es nicht zweie scher Elektroden. Schon Davy[3]) liess durch eine feine bis äusserstes Ende in eine Glasröhre eingekittete (sogenannte ston'sche) Spitze Elektricität in ein Glas voll Wasser strö welchem befeuchtete Baumwollfäden in die Luft hinausragten. die Spitze positiv elektrisirt, so entwickelte sich an ihr unrein stoffgas, war [illegible] s Wasserstoffgas. Bei diesen V wirken imm[illegible] adungen in der Flüssigkeit mi welche sie in [illegible] abhängig von der Stromesricht setzt wird. — [illegible] e stellte Buff an, wobei er der fläche eine I[illegible] herte oder die Hand darüber Hierbei zerst[illegible] Wasser zugeführte Elektricität lich in die L[illegible]

542 Stärker [illegible] [4]) die Wasserzersetzung, als er von zweien n[illegible] en Fadens communicirenden Glä Wasser durch einen Draht mit dem negativen Conductor der elektrisirmaschine, das andere durch einen zweiten Draht mit verband. Am ersten Draht entwickelte sich Wasserstoff, am Sauerstoff. Die Volumina beider Gase standen im Verhältniss Auch bei Unterbrechung des einen Drahtes durch eine Funk ergab sich dasselbe Resultat, so dass hier etwaige Funkenent im Wasser selbst nicht störend eingewirkt haben.

Wendet man zu dichte Elektricitätsströme an, welche die E z. B. das Wasser in einem Funken durchbrechen, so wird da allen Stellen durch die Hitzewirkung gleichmässig und nicht Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt.

543 Sehr gut lässt sich die polare Zersetzung der Elektrolyte Strom der Reibungselektricität, z. B. bei der Batterieentladu die Polarisation der Elektroden mittelst der an ihnen ausges Ionen nachweisen.

Senkt man in Wasser zwei ganz reine und gleiche Platinpl Platindrähte, bei deren Verbindung mit einem Galvanometer

[1]) Andrews, Rep. Brit. Assoc. 1855, 2, p. 46*; Pogg. Ann. 99,
[2]) Buff, Lieb. Ann. 96, p. 257, 1855*. — [3]) Davy, Gilb. Ann. 2 1808*; Phil. Trans. 1806*; Bakerian lecture, 20. Nov. 1806*. — [4]) Ar Pogg. Ann. 60, p. 354, 1843*.

alag der Nadel desselben erfolgt, lässt den Entladungsstrom einer Bat-
ie hindurchgehen und verbindet sie nachher wieder mit dem Galvano-
ter, so zeigt der Ausschlag nunmehr an, dass sich die Elektroden
arisirt haben[1]); ganz analog, wie sie z. B. in der Gaskette durch die
gebenden Gase elektromotorisch wirksam werden.

Auch ganz ohne directen Uebergang der Elektricität zwischen den ktroden kann man Wasser zersetzen[2]). Man setzt in ein isolirtes Glas Wasser zwei sorgfältigst gereinigte Platinplatten, von denen die eine isolirt, die andere (II) zur Erde abgeleitet ist, und ein theilweise mit sser gefülltes Reagirglas und ladet letzteres durch Verbindung mit Conductor der Elektrisirmaschine. Man leitet sodann dasselbe, sowie Platinplatte II vorübergehend zur Erde ab, ladet wieder u. s. f. Nach a 16maliger Wiederholung dieses Verfahrens erhält man bei Verbing der Platten I und II mit dem Galvanometer einen Strom, welcher eigt, dass Platte II elektropositiv (durch Wasserstoff) polarisirt ist. vollkommene Isolation des Apparates, welche durch eine Schicht Terpentinöl auf dem Wasser gefördert wurde, war vorher geprüft rden. 544

Setzt man das Glas mit den Platten I und II in ein zweites, wels zwei den ersten gleiche Platinplatten III und IV enthält, von denen zur Erde abgeleitet, III isolirt ist, und verbindet das Wasser im sseren Glase mit Platte II durch einen Kupferdraht, so erweist sich ch wiederholten Elektrisirungen des Wassers im Reagirglase und Verdung der Platten I und II oder III und IV mit dem Galvanometer r Strom zwischen beiden Paaren gleich stark. Die Wasserzersetzung also gleich stark, mögen zwei metallische Elektroden angewendet rden oder nur eine, wo dann die Glaswand als zweite Elektrode dient.

Auch als Grove[3]) zwei bis auf ihre Spitzen in Glasröhren eingemolzene Platindrähte in ein Glas voll schwach saurem Wasser und eine mit demselben Wasser gefüllte in das Glas hineingestellte Flasche kte, und beide Drähte mit den Enden der Inductionsspirale eines hmkorff'schen Inductoriums verband, beobachtete er eine kurz anuernde Gasentwickelung.

Mit reinem Wasser wurde keine Elektrolyse beobachtet.

Hierbei findet leicht noch eine Leitung über die Wände des Glastatt.

Die an den Elektroden abgeschiedenen Ionen wirken häufig secundär 545
f die umgebenden Stoffe ein, wodurch die zu Tage tretenden Erschei-

---

[1]) Becquerel, Compt. rend. 22, p. 381, 1846* und wiederholt Joule, ceed. Manchester Soc. 20, Febr. 1872; Chem. News 25, 113*; vergl. auch nrici, Pogg. Ann. 46, p. 585, 1838*. — [2]) L. Soret, Arch. des. sc. phys. nat. 31, p. 204, 1856*. — [3]) Grove, Rep. Brit. Assoc. 1860*; Arch. des sc. ys. et nat. Nouv. Sér. 8, p. 330, 1860*.

nungen scheinbar ganz andere sein können, als diejenigen, von der Stromeswirkung abhängen. Es ist daher für das ge der elektrolytischen Vorgänge durchaus nöthig, die primäre dären Erscheinungen sorgfältig von einander zu trennen.

Durch viele Erfahrungen hat sich gezeigt, das der rei lytische Process von den secundären, an den Elek chemische Einwirkung der Ionen auf die Elektroden oder theile des Elektrolyten stattfindenden chemischen Pro lig unabhängig ist.

Die Wirkungen der Elektrolyse äussern sich nur an d in allen zwischen denselben liegenden Querschnitten bleibt ungeändert, soweit nicht durch zufällige secundäre Wirku fusion, Niedersinken oder Aufsteigen der an den Elektro denen schwereren oder leichteren Stoffe eine Aenderung sei setzung bedingt ist. Wir brauchen deshalb nur nach der E Elektrolyten an irgend einem Querschnitt zwischen den El dem sich die secundären Einflüsse nicht erstreckt haben, die beiden getrennten Theile vollständig, mit Einschluss d seits entwickelten Gase u. s. f., zu analysiren und das R Zusammensetzung des Elektrolyten zu beiden Seiten der T vor der Elektrolyse zu vergleichen. Die Differenz de Bestandtheile des Elektrolyten vor und nach der Elektr der beiden Elektroden giebt das reine primäre Resu trolyse unmittelbar an.

546 Bei der Elektrolyse geschmolzener Stoffe rig, die secundäre Mischung der durch die Elektrolyse troden abgeschiedenen Bestandtheile völlig zu vermeid Substanz in einem Querschnitt zwischen denselben unve halten.

Schmilzt man z. B. die Stoffe in Uförmigen Röhren, i kel man metallische Elektroden einsenkt, so sinkt, wen einen derselben ein specifisch schwererer Körper ausscheid in die Biegung der Röhren nieder und mischt sich leicht des anderen Schenkels.

Zweckmässiger bedient man sich ᙎ förmiger Röhren der Elektrolyse und nach dem Erstarren ihres Inhaltes ren Biegung zerschneidet. Die etwa im einen Schenkel n schwereren Stoffe gelangen kaum bis zu letzterer; die leic ohnehin in dem Schenkel, wo sie abgeschieden sind.

547 Bei der Elektrolyse von Lösungen zersetzt m wöhnlichen Demonstrationen die Lösungen in U förmigen Rö in deren Schenkel die Elektroden von Platinblech, welche Platin angenietet sind, vermittelst zweier Korke eingesenk

rke kann man noch Glasröhren einkitten, durch welche die entten Gase abgeleitet werden. — Auch kann man einen flachen aus lasplatten und einem U förmigen, an den Seiten flach abgeschliffelasstab zusammengekitteten Glaskasten, Fig. 126, verwenden, den urch eine fast bis zum Boden reichende verticale Scheidewand in Iälften theilt, in welchen die Elektroden hängen. Mittelst eines

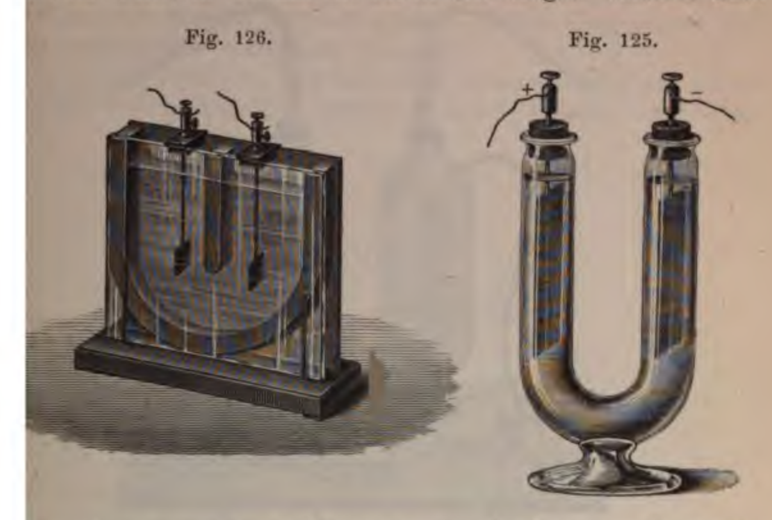


Fig. 126. Fig. 125.

ikons kann man dann die Veränderungen der Lösungen durch Pro- auf eine weisse Wand einem grösseren Auditorium sichtbar n. — Die in beiden Schenkeln des U Rohres oder in den Abgen des Kastens abgeschiedenen Stoffe mengen sich indess bei Anordnung leicht, wenn während der Elektrolyse die Flüssig- dem einen Schenkel schwerer wird und dadurch nach der Zerg in die untere Biegung gelangt. Auch wird dies nicht völlig den, wenn man in die Biegung ein Diaphragma von porösem Sand, Baumwolle u. s. f. einfügt, da auch dann noch die Diffusion eberführung der Lösungen von der einen Seite zur anderen ver-.

Vill man grössere Quantitäten zersetzen und nur eines oder auch der bei der Elektrolyse frei werdenden Gase auffangen, so kann ein Glasgefäss ein Gefäss von porösem Thon einsetzen, auf welvent. eine mit einem Gasleitungsrohre versehene Glasglocke (ein nhals) gekittet ist. In das äussere Gefäss und den Thoncylinder die Elektroden eingesetzt, und der ganze Apparat wird mit der setzenden Flüssigkeit gefüllt. Bei der Elektrolyse können sich auch hier durch die Diffusion die an beiden Polen auftretenden mischen.

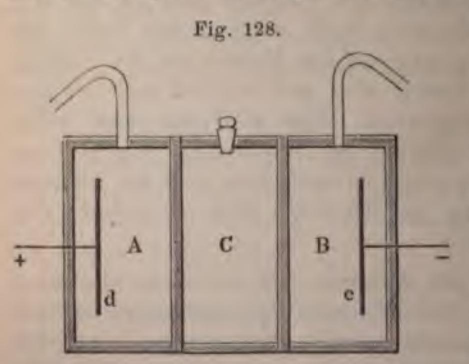
548 Zu vielen Versuchen hat Daniell[1]) folgenden Appar
Zwei Glasgefässe A und B, Fig. 127, enthalten die an
befestigten Elektroden und sind unten durch ein ‿förmig
mit Blase geschlossenes Rohr verbunden. Oben führen Gasl

Fig. 127.



die elektrolytisch entwickelten Gase fort. Die Elektroden
mittelst der Quecksilbernäpfe a und b mit den Polen der
bindung. — D
wendung der B
§. 547 erwähnte
len nicht vermi

Fig. 128.



Bei anderen
Daniell und M
ein Apparat, äl
Figur 128 abg
gewendet. Er
cylindrischen G
B und einem Gl
che durch Wänd
Thon von eina
den waren. Die beiden äusseren Gläser A und B enthiel
troden d und e und trugen ausserdem Gasleitungsröhren.

---

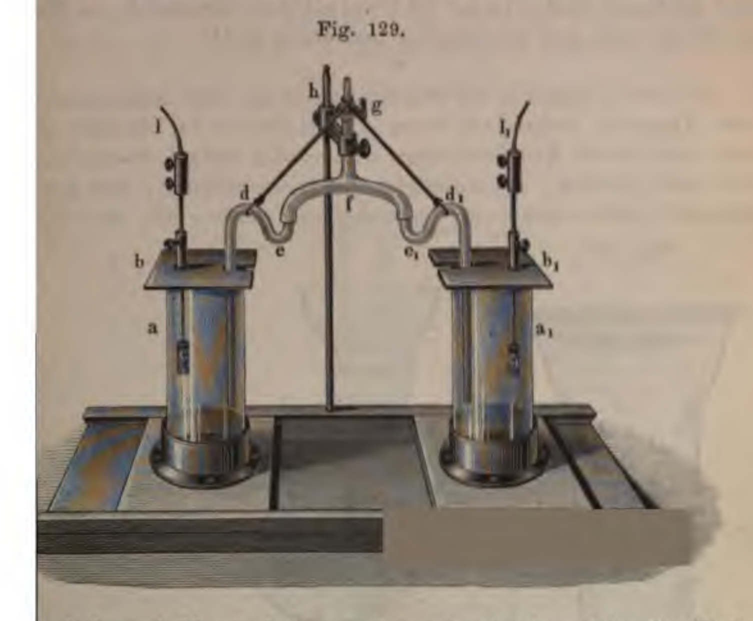
[1]) Daniell, Phil. Trans. 1839, 1, p. 103*; Pogg. Ann. Ergä
p. 565*. — [2]) Daniell und Miller, Phil. Trans. 1844, 1, p.
64, p. 18*.

Apparate ist die Diffusion der Lösungen nicht vermieden, wes-
ıch die mit ihm erhaltenen Resultate unrichtig ausgefallen sind.

ir genauere Versuche, bei denen man nach der Zersetzung die 549
keiten an beiden Elektroden bequem und vollständig von einan-
nnen will, ohne dass sie sich während der Elektrolyse und bei
nnung mit einander vermischen können, dient unter anderen der
e vom Verfasser construirte Apparat.

vei Gläser a und a_1, Fig. 129, sind neben einander auf einem
aufgestellt und mit Glasplatten b und b_1 bedeckt. Auf diese

Fig. 129.

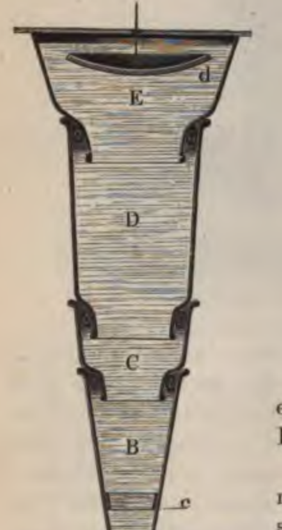


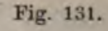
sind zwei Messinghülsen aufgesetzt, durch welche die Platin-
l und l_1 hindurchgehen, an die im Inneren der Gläser die Elek-
c und c_1 angeschraubt sind. Endlich sind in die Gläser die ⌒för-
Glasröhren d und d_1 eingesenkt, welche so gebogen sind, dass
gung bei e unter der bei d zu stehen kommt. Beide Röhren d
sind oben in die Enden der Schenkel eines ⅄förmigen Glas-
eingeschliffen. Letzteres ist an seinem oberen Ende mit einem
hn g versehen, der durch einen Halter h an einem in das Brett
hraubten Messingstab h auf- und abbewegt werden kann. Nach
llung der Gläser mit der zu elektrolysirenden Flüssigkeit saugt
ieselbe schnell durch den Hahn g in die Höhe. Es gelingt da-
cht, den ganzen inneren Raum der Röhren d und d_1 mit Flüs-
zu füllen, ohne dass Blasen an den Biegungen zurückbleiben.
hukbänder hindern die Glasröhren am Hinabfallen. Verbindet man

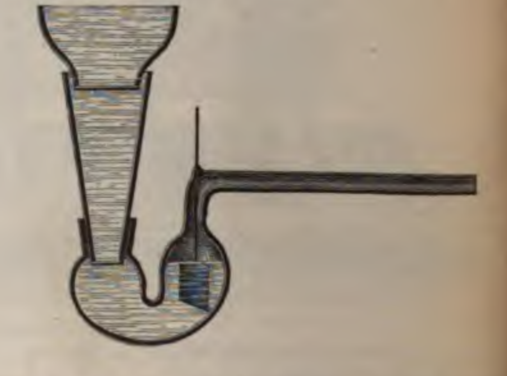
die Platindrähte l und l_1 mit den Polen einer Säule, so zersetzt sich die Lösung. Die Gestalt der Biegungen der Röhren verhindert vollkommen, dass sich die in den Gläsern a und a_1 befindlichen Flüssigkeiten mengen, selbst wenn bei der Elektrolyse ihre specifischen Gewichte sich ändern. — Nach der Elektrolyse öffnet man den Hahn g, wobei die Flüssigkeiten getrennt in die Gläser a und a_1 zurückfallen. Sodann trennt man die Röhren d und d_1 von der Röhre f und analysirt die Lösungen in den Gläsern a und a_1 gesondert. Der durch die Länge der mit Flüssigkeit gefüllten Glasröhren d, d_1 und f in den Stromkreis eingeführte, nicht unbedeutende Widerstand erfordert bei diesem Apparate die Anwendung einer kräftigen Säule (10 bis 12 Daniell'sche Elemente), ein Umstand, der indess nicht von wesentlicher Bedeutung ist[1]).

550 Hittorf[2]) benutzte bei den meisten seiner sehr umfangreichen Versuche Apparate, welche aus einem oder mehreren auf einander geschliffenen oder durch Kautschukringe an einander festgehaltenen Glascylindern oder Glocken, abgesprengten Präparatengläsern, bestehen. Der unterste Cylinder steht auf einem Gefäss, welches die eine Elektrode

Fig. 130.




Fig. 131.



enthält, der oberste Cylinder enthält die andere Elektrode.

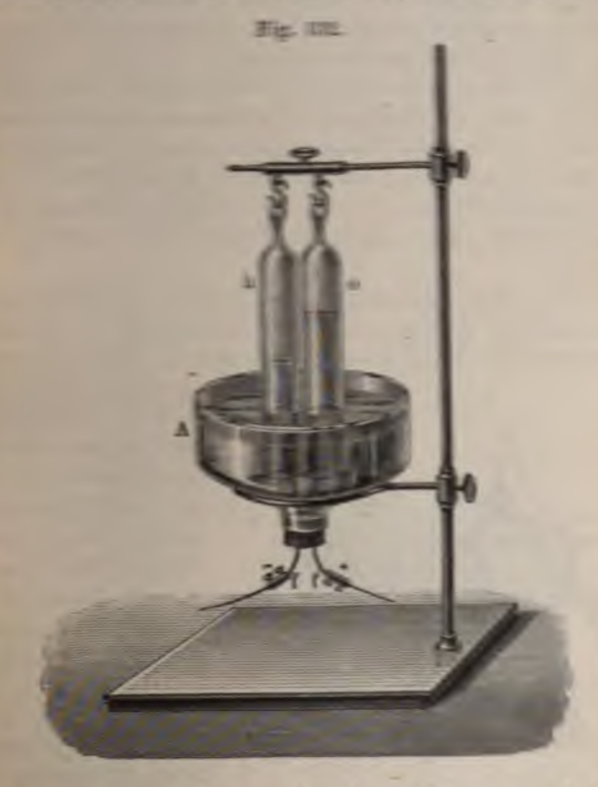
Bei einzelnen Versuchen wird die Trennung der Flüssigkeiten nach der Elektrolyse so vorgenommen, dass das untere Gefäss oberhalb in eine mit der Lösung gefüllte Wanne hineinragt, und in dieser der darüber befindliche Cylinder auf eine seitlich liegende ebengeschliffene Glasplatte übergeschoben wird; in ander

[1]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 99, p. 182, 1856*. — [2]) Hittorf, Pogg. Ann. 89, p. 177; 98, p. 1; 103, p. 1; 106, p. 337 und 513. 1853 bis 1859*.

, indem man einen Glasstopfen in den Hals des unteren Gefässes
t. In noch anderen Fällen sind die auf einander gestellten Glocken
ylinder durch feine, über ihren Boden gespannte Membranen von
ler geschieden. — Die verschiedenen Gestalten, welche man den
raten geben kann, je nachdem man die Flüssigkeit an der einen
anderen Elektrode analysiren will, je nachdem sie bei der Elektro-
daselbst leichter oder schwerer wird, und je nachdem sich an den
roden Gas entwickelt oder nicht u. s. f., sind aus den beispielsweise
chneten Figuren 130 und 131 zu übersehen. Die untere Elektrode
pparat Fig. 130 besteht aus einem durchlöcherten Blech.

Trennt man z. B. im Apparat Fig. 130 nach einer Elektrolyse
Abheben der Glocke C die um die negative Elektrode in A und

Fig. 131.



angehäufte Flüssigkeit von der oberen Lösung, und ist an der
dewand zwischen B und C die Lösung während der Elektrolyse
ändert geblieben, so giebt der Unterschied der Zusammensetzung
Lösungen in A und B vor und nach der Elektrolyse das reine Re-
t des elektrolytischen Processes an der in A enthaltenen Elek-
.

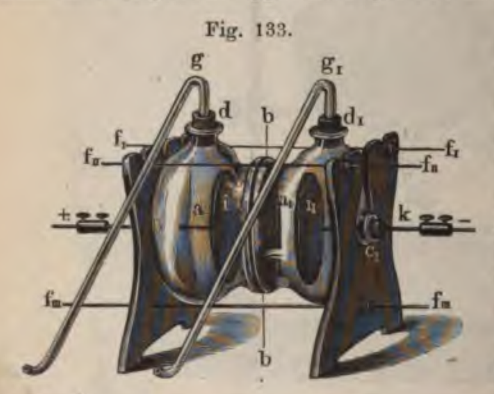
Auf diese Weise konnte z. B. Hittorf in vielen Fällen in dem Glase A eine positive Elektrode von amalgamirtem Cadmium benutzen, welche sich während der Elektrolyse secundär löste und die Bildung der leicht sich ausbreitenden freien Säure hinderte. Auch konnte die Lösung durch Zusatz eines beliebigen Salzes an der unteren Elektrode schwerer erhalten werden.

551 Will man nur die bei der Elektrolyse entwickelten Gase auffangen, wie z. B. das Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, welche bei der Zersetzung von verdünnter Schwefelsäure an den Elektroden entweichen, so kann man dazu die folgenden Apparate verwenden:

Durch den Boden eines Gefässes A, Fig. 132 (a. v. S.), gehen zwei Platindrähte f und f_1 hindurch, welche im Inneren desselben Platinplatten tragen. An einem geeigneten Stativ hängen über den Platinplatten zwei oben zugeschmolzene und getheilte Glasröhren h und o, auf welche man zweckmässig unterhalb weitere Röhren von porösem Thon kitten kann, mit denen sie über die Platinplatten hinübergeschoben werden. Füllt man das Gefäss A und die Röhren mit verdünnter Schwefelsäure und verbindet die Platindrähte f und f_1 durch Klemmschrauben mit dem positiven und negativen Pol einer Säule, so steigen die an den Platinplatten entwickelten Gasblasen in den Röhren h und o auf[1]).

552 Will man grössere Quantitäten der elektrolytisch entwickelten Gase, z. B. Sauerstoff und Wasserstoff, auf galvanischem Wege darstellen, so kann dazu folgender Apparat, Fig. 133, dienen. Zwei Glasgefässe $a a_1$ mit doppelten Tubulis $d d_1$ und $c c_1$ werden mit ihren weiten, von dicken abgeschliffenen Glasrändern umgebenen Oeffnungen $b b$ vermittelst zweier Bretter und der drei Schrauben $f_{,} f_{,,}$ $f_{,,,}$ gegen einander gepresst. In die Tubuli $d d_1$ sind Gasleitungsröhren eingesetzt.

Fig. 133.



In die Tubuli $c c_1$ sind Korke mit Platindrähten gesteckt, welche im Inneren der Gefässe die Platinplatten $i i_1$ tragen. Die Gefässe werden mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, und die Platindrähte mittelst Klemmschrauben mit den Polen der Säule verbunden. Kittet man zwischen die

---

[1]) Aehnliche zweckmässige Apparate von Poggendorff, Pogg. Ann. 55, p. 277, 1842*; Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 93, p. 256, 1855* u. A.

isse bei *b* eine Wand von porösem Thon ein, so kann man auch ssigkeiten an beiden Elektroden besonders untersuchen.

n anderer einfacher Apparat zum getrennten Auffangen beider 553
: von A. W. Hofmann angegeben worden:
e beiden Schenkel eines Uförmigen, wohl auch noch getheilten Fig. 134, sind oben durch Glashähne geschlossen. Unten sind in n Platindrähte eingeschmolzen, welche im Inneren der Schenkel eche tragen. An die Mitte der Biegung des Rohres ist ein vertiasrohr angesetzt, welches sich oben zu einer grösseren Glaskugel t. Der Apparat wird mit der zu zersetzenden Flüssigkeit, z. B. dünnter Schwefelsäure, gefüllt, und die Platindrähte werden nach hliessen der Hähne mit den Polen einer Säule verbunden. Wähh die Gase unter den Hähnen in den beiden Schenkeln des Rohımmeln, steigt die Flüssigkeit in dem mittleren Rohre bis in die el hinauf. Man kann hier die Gase sowohl in den Röhren aufund messen, als auch durch Leitungsröhren in besondere Gas- führen.

len die bei der Elektrolyse entwickelten Gase nicht getrennt auf- 554
n werden, so kann man über beide Platinbleche des zuerst be-

Fig. 134. Fig. 135.

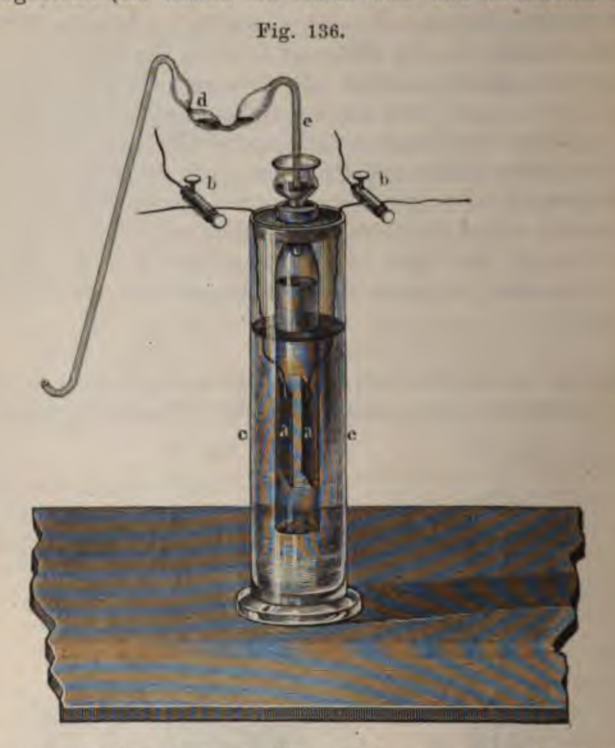


nen Apparates, Fig. 132, eine mit dem Elektrolyten gefüllte ke setzen. — Zur Erzeugung grösserer Quantitäten der gemeng-

ten Gase dient neben vielen anderen Apparaten zweckmässig der f
gende, Fig. 135 (a. v. S.).

Der Glasstöpsel *A* eines weiten Pulverglases ist im Inneren zu ein
schwach nach oben sich verjüngenden Kegel ausgeschliffen, der oben
die Oeffnung *b* mündet, in welche ein Gasleitungsrohr eingeschliffen i
In zwei andere Durchbohrungen *c* und *d* des Stöpsels sind dicke Plat
drähte eingekittet (am besten mit einem blei- und eisenfreien Harzk

Fig. 136.



der wenig von der Säure angegriffen wird — geschmolzenen Schw
zu verwenden ist nicht rathsam, da durch denselben beim Erkalten le
die Glasstöpsel gesprengt werden). Auch kann man statt des Glasstöp
einen Kautschukstöpsel verwenden.

An die Platindrähte sind im Inneren des Gefässes zwei Platinpla
angeschweisst, die einander nahe gegenüberstehen. Das Pulverglas
fast bis zum Rande mit dem Elektrolyten (verdünnter Schwefelsä
gefüllt, und die Platindrähte werden durch Klemmschrauben mit
Polen der Säule verbunden.

In abgeänderter Form ist dieser Apparat zur Darstellung von rei
Knallgas von Bunsen eingerichtet. Die Elektroden *aa*, Fig. 136,
Platinblech sind an Platindrähte angeschmolzen, welche in die W
eines unten geschlossenen Glascylinders eingelöthet sind und mit Kl

ıben *b b* communiciren. Der Cylinder wird mit verdünnter Schwere gefüllt. In den erweiterten Hals desselben ist das Glasrohr *c* schliffen. Zur Dichtung kann über den Schliff noch etwas Queckgegossen werden. In die Erweiterungen *d* des Rohres wird etwas ıtrirte Schwefelsäure zum Trocknen des Gases gegossen. Um zu Erwärmungen zu vermeiden, wird der Cylinder in ein mit einer htleitenden Flüssigkeit, Weingeist, gefülltes Glas gesetzt, oder die e werden mit Glasröhren umgeben und das Glas mit Wasser gefüllt.
Ian bezeichnet die Apparate Fig. 135 und 136, welche häufig zur zung von schwefelsaurem Wasser und zur Messung der Intensies galvanischen Stromes benutzt werden, mit dem Namen Voltar.

ıeitet man gleichzeitig denselben Strom durch eine Anzahl U- oder 555
Wförmiger Glasröhren, Fig. 137, welche geschmolzenes Bleioxyd,

Fig. 137.



ılei, Jodblei, Chlorsilber enthalten, und in deren Schenkel Platin- eingesenkt sind, durch welche die Röhren hinter einander in den ssungskreis eingefügt werden, lässt die Substanzen nach dem Durch- des Stromes erkalten und analysirt den Inhalt beider Schenr sich, nachdem die Röhren an der Biegung zerbrochen sind, so sich, dass an den positiven Elektroden die elektronegativen Beheile jener Verbindungen oder Anionen, Chlor oder Jod oder Sauer- an den negativen die elektropositiven Bestandtheile oder Kationen, etalle Blei, Silber ausgeschieden werden, und zwar beträgt das ve Verhältniss der Mengen derselben in Milligrammen

	An den positiven Elektroden	An den negativen Elektroden
Beim Bleioxyd	8,0 mg Sauerstoff	103,2 mg Blei
„ Chlorblei	35,4 „ Chlor	103,2 „ „
„ Jodblei	127,0 „ Jod	103,2 „ „
„ Chlorsilber	35,4 „ Chlor	107,7 „ Silber

Diese Gewichte entsprechen den Aequivalentgewicht
nen Stoffe.

Durch denselben galvanischen Strom w
äquivalente Mengen der Elektrolyte zersetz
Quantitäten der aus ihnen an beiden Elektroden
denen Stoffe stehen gleichfalls im Verhältniss ä
valentgewichte.

Dieses wichtige Gesetz, welches von Faraday[1]) in
gefunden worden ist, wird mit dem Namen des elektr
Gesetzes bezeichnet [2]).

556 Ganz ähnlich, wie die aus zwei Elementen bestehenden
bindungen, verhalten sich die aus einem Aequivalent ein
säure und einem Aequivalent einer Basis bestehenden Sau
geschmolzenen Zustande gegen den galvanischen Strom
Bleioxyd giebt z. B an der negativen Elektrode 1 Aeq. met
an der positiven 1 Aeq. Borsäureanhydrid und 1 Aeq. Sau

Man hat den letzteren Complex beider Körper als ein
cal angesehen, und mit dem besonderen Namen Oxyborio
bezeichnet. So wäre, in Aequivalenten geschrieben, borsa
$= Pb + BoO_4 =$ Oxyborionblei oder Boranblei, schwef
$= K + SO_4 =$ Oxysulfionkalium oder Sulfankalium. Di
dieser Salze im geschmolzenen Zustande ist dann ganz a
Chlorbleis, nur dass an Stelle des Chlors das Boran oder
welche für sich nicht bestehen können, sondern bei ihrer
secundär in Borsäureanhydrid und Sauerstoff oder Schwefel
und Sauerstoff zerfallen. — Wir kommen auf diese, vorl
Uebersicht der elektrolytischen Processe jedenfalls sehr be
these später zurück.

557 Werden bei der Elektrolyse der Salze an Stelle der Pl
z. B. Elektroden von Graphit (bei Bleiverbindungen, da da
schmolzenen Salzen elektrolytisch abgeschiedene Blei sich m
legirt), oder Elektroden von Zinn oder Kupfer angewend
sich die Verhältnisse der direct abgeschiedenen Stoffe nich
die an der positiven Elektrode abgeschiedenen Anionen secu
auf dieselbe einwirken. Dies ist ein Beweis, dass die chem
nität der ausgeschiedenen Stoffe gegen die Elekt
Einfluss auf den eigentlichen elektrolytischen Pr

---

[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. 3, §. 377*, 7, p. 783 u. f. (31.
[2]) Der von Matteucci (Ann. de Chim. et de Phys. 57, p. 78, 18
Kürze angedeutete Nachweis des elektrolytischen Gesetzes ist s
1834 geliefert worden, also fast ein Jahr später, als Faraday
über denselben Gegenstand. — [3]) Faraday, Exp. Res. Ser. VII
1834*.

Wie die geschmolzenen Salze zersetzen sich auch die in Wasser 558
sten Stoffe durch den Strom. — Gleich nach der Entdeckung der trolyse des Wassers wurde dies für eine Reihe von Salzen, schwefeles Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd, salpetersauren Baryt u. s. f. entlich durch Cruickshank[1]) gezeigt.

Auch für diese Lösungen gilt das elektrolytische Aequintgesetz.

Geschmolzenes und gelöstes Chlorblei, welche beide in U förmigen en in denselben Stromkreis eingefügt sind, setzen an den negativen troden gleiche Mengen Blei ab. Aus den Lösungen verschiedener e, welche in einem der §. 549 u. f. beschriebenen Apparate gleichg hinter einander in den Stromkreis eingefügt werden, scheiden sich valente Mengen ihrer Ionen an den beiden Elektroden ab. Dieses tz gilt ebensowohl für Haloïdsalze, wie für Sauerstoffsalze, ebenso- für Salze mit anorganischen Säuren und Basen, wie für solche mit nischen Bestandtheilen. Ebenso wie daher Chlorblei in 1 Aeq. Blei 1 Aeq. Chlor zerfällt, zerlegt sich gelöstes schwefelsaures Kupfer- in 1 Aeq. Kupfer als positiven und 1 Aeq. Schwefelsäureanhydrid Aeq. Sauerstoff als negativen Bestandtheil und benzoësaures Zinkoxyd so in 1 Aeq. Zink und 1 Aeq. Benzoësäureanhydrid + 1 Aeq. Sauer-[2]). — Ohne den später zu analysirenden Thatsachen vorzugreifen, man also vorläufig annehmen, dass in wässerigen Lösungen der m nur das gelöste Salz durchfliesst, und auch nur dieses när zersetzt.

Daher scheiden sich z. B. auch aus concentrirten und verdünnten ngen von salpetersaurem Kupferoxyd gleiche Quantitäten Kupfer an negativen Elektrode ab[3]). — Eine directe Zersetzung des Wassers, z. B. eine Abscheidung von Wasserstoff neben der der Metalle an negativen Elektrode ist aus secundären Gründen nur bei der Elekse höchst verdünnter Lösungen von Metallsalzen bemerkbar. Wenn der Elektrolyse von gelöstem schwefelsauren Natron an der positiven trode 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Schwefelsäure, an der negativen eq. Wasserstoff und 1 Aeq. Kali auftritt, so rührt dies davon her, s das Salz in 1 Aeq. Kalium, welches sich secundär mit 1 Aeq. Wasser 1 Aeq. Kali und 1 Aeq. Wasserstoff umsetzt, und 1 Aeq. Schwefelre und Sauerstoff zerfällt.

Analog dem schwefelsauren Kupferoxyd kann man auch die 559
wefelsäure ansehen als bestehend aus 1 Aeq. H und 1 Aeq. SO_4. der wässerigen Lösung, also bei der Verdünnung mit Wasser, zersetzt dieselbe bei dem Durchleiten eines Stromes mittelst Platinelektroden

---

1) Cruickshank, Nicholson's Journ. 5, p. 187*; Gilb. Ann. 6, p. Henry, ibid. — 2) Matteucci, Ann. de Chim. et de Phys. *. — 3) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. 66, p. 91, 183

B. in den Apparaten §. 549 u. f. demnach in 1 Aeq. H, welches an
er negativen Elektrode erscheint, und 1 Aeq. SO_4, welches sich an der
ositiven Elektrode abscheidet. Letzteres zerfällt sogleich in 1 Aeq. O
nd 1 Aeq. SO_3, welches sich in dem umgebenden Wasser löst. Das
nmittelbar in die Augen fallende Resultat dieses Processes ist mithin
ie Entwickelung von 1 Aeq. Wasserstoff an der negativen, von 1 Aeq.
auerstoff an der positiven Elektrode. Die Volumina beider Gase müssen
ch wie 2 : 1 verhalten. Dieses Resultat führte früher zu der Annahme,
ass nur das Wasser selbst in der verdünnten Säure zersetzt wurde.

Leitet man gleichzeitig denselben Strom hinter einander durch die
. 555 erwähnten geschmolzenen Stoffe, durch Lösung von schwefel-
aurem Kupferoxyd und schwefelsaures Wasser, so wird auf je 1 Aeq.
er ersteren Stoffe auch 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff aus
em Wasser abgeschieden.

Im Folgenden beziehen wir stets die Aequivalentgewichte auf das des
Vasserstoffs gleich Eins. Wenn also bei der Elektrolyse des (gelösten)
hlorwasserstoffs sich auf 1 Gewthl. Wasserstoff an der negativen Elek-
rode, 35,4 Gewthle. Chlor an der positiven Elektrode abscheiden und wenn
us zwei in denselben Stromkreis eingefügten Lösungen von Eisenchlorür
nd Eisenchlorid an den positiven Elektroden je 35,4 Gewthle. Chlor, an
en negativen resp. 28,8 und 18,6 Gewthle. Eisen abgeschieden werden,
sind die Aequivalente des Chlors, des Eisens in den Eisenoxydul- und
den Eisenoxydsalzen resp. 35,4, 28, 18,6.

Ein und dasselbe Element kann also in verschiedenen Verbindung-
nden verschiedene Aequivalentgewichte besitzen. Man bezeichnet des-
alb zuweilen dieselben durch grosse und kleine Anfangsbuchstaben, so
ie Aequivalenten geschrieben Eisenchlorür FeCl (Fe = 28), Eisen-
hlorid feCl (fe = 18,6) ist (vergl. §. 535).

Die elektrolytischen Aequivalente unterscheiden sich hiernach von
en in die Chemie eingeführten Atomgewichten, zu denen sie in einem
infachen Verhältniss stehen; sie stimmen aber in den meisten Fällen mit
en früher gebräuchlichen Aequivalenten überein, für die in der That
ie einzige sichere Basis die Elektrolyse anzusehen ist.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der gebräuch-
ichen durch viele Elektrolysen festgestellten Aequivalentgewichte
nd der Atomgewichte.



	Atom-gew.	Aequivalent-gewicht		Atom-gew.	Aequivalent-gewicht
toff, H .	1	1	Mangan, Mn .	54,8	27,4 1)[18,3] 2)
K . .	39	39	Eisen, Fe . . .	55,9	28 1)[18,6] 2)
ı, Na .	23	23	Cobalt, Co . .	58,6	29,3 1)[19,5] 2)
, Li . .	7	7	Nickel, Ni . .	58,6	29,3 1)[19,5] 2)
m, Rb .	85,2	85,2	Aluminium, Al	27,3	9,1
Cs . .	133	133	Chrom, Cr . .	52,4 1)	[17,5] 2)
Ag . .	107,7	107,7	Zinn, Sn . . .	117,8	58,9 1)
, Ca . .	29,9	29,9	Gold, Au . . .	196,2	65,4
m, Sr .	87,2	43,6	Platin, Pt . .	196,7	49,2
, Ba .	136,8	68,4	Chlor, Cl . . .	35,4	35,4
um, Mg	23,9	11,9	Brom, Br . . .	79,7	79,7
ı . . .	64,9	32,5	Jod, J	126,5	126,5
n, Cd .	111,6	55,8	Fluor, Fl . . .	19,1	79,1
. . .	206,4	103,2	Sauerstoff, O .	16	8
n, Tl .	203,6	101,8	Schwefel, S . .	32	16
Cu . .	63,0	31,5 2)	Selen, Se . . .	79	39,5
lber, Hg	199,8	199,8 1)[99,9] 2)	Tellur, Te . .	128	64

ı den Oxydulsalzen. — 2) In den Oxydsalzen.

für eine möglichst einfache Darstellung der elektrolytischen Vor-lie Anwendung der Aequivalentwerthe häufig unumgänglich ist, en wir im Folgenden die Aequivalentformeln stets in der, die atomistischen Formeln in liegender Schrift en.

s elektrolytische Gesetz ist nach Faraday's Untersuchungen noch 561
einer Prüfung unterworfen worden. So hat z. B. Soret 1) das-r eine Reihe von Kupfersalzen bestätigt. Als negative Elektrode ein Platindraht von 1 bis $1^1/_2$ mm Durchmesser angewandt, und demselben niedergeschlagene Kupfermenge (1 bis 2 dg) mit der er concentrirten Lösung von Kupfervitriol zugleich durch den Strom iedenen Kupfermenge verglichen.

e Differenzen zwischen jenen Kupfermengen bei Anwendung von en von schwefelsaurem, salpetersaurem, phosphorsaurem Kupfer-elöst in einem Ueberschuss von Säure), essigsaurem Kupferoxyd

oret, Ann. de Chim. et de Phys. [3], 42, p. 257, 1854*; Arch. 29, .855*.

(vergleiche indess §. 588), Gemengen gleicher Theile von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Kali betrugen kaum $^1/_{500}$ der gesammten Menge des Niederschlages.

Auch aus drei, eine Silber-, eine Kupferlösung und Wasser haltenden Zerlegungszellen (letztere auf 60° bis 70° C. erwärmt) erhielt Soret genau äquivalente Mengen Silber, Kupfer und Wasserstoff.

562 Wir haben schon Thl. I, §. 270 angeführt, dass die Intensität eines Stromes der in der Zeiteinheit durch denselben zersetzten Wassermenge oder richtiger der aus (schwefelsaurem) Wasser entwickelten Menge Knallgas entspricht, und dieselbe Intensität durch die Tangente des Ablenkungswinkels der Magnetnadel einer Tangentenbussole gemessen werden kann, durch deren Drahtwindungen der Strom gleichzeitig geleitet wird.

Ist das elektrolytische Gesetz streng richtig, so kann man statt der Elektrolyse des Wassers auch die Zersetzung eines anderen Elektrolyten, dessen Zersetzungsproducte man bequem bestimmen kann, zur Messung der Stärke des Stromes verwenden; die Menge des zersetzten Elektrolyten ist letzterer vollkommen proportional.

563 Eine Bestätigung dieses Theils des elektrolytischen Gesetzes bei sehr bedeutenden Aenderungen der Stromintensität ist von Buff[1]) geliefert worden. Der Ausschlag der Nadel einer Tangentenbussole wurde mit den Quantitäten Silber verglichen, welche in einem Zersetzungsapparat abgeschieden wurden, der zwischen zwei Silberstreifen als Elektroden eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd (25 mg Salz in 1 ccm Wasser) enthielt, während durch beide Apparate hinter einander derselbe Strom geleitet wurde. Der Draht der Tangentenbussole war in zwei gleichen Windungsreihen um ihre Nadel gelegt, und so lang, dass der Widerstand der Säule und Zersetzungszelle völlig gegen seinen Widerstand verschwand. Wurde der Strom einmal durch beide Windungsreihen neben einander, dann nur durch eine derselben oder durch beide hinter einander geleitet, so verhielten sich die Widerstände fast genau wie 1 : 2 : 4. Die in gleichen Zeiten (100 Stunden) ausgeschiedenen Silbermengen betrugen aber im Mittel 518,33 : 258,97 : 130,72 mg. Sie sind also den Intensitäten der Ströme direct proportional. — Wurden in den Schliessungskreis zwei Zersetzungsapparate mit gleicher Silberlösung eingeschaltet, oder enthielt der eine eine auf das $2^1/_2$-fache verdünnte Lösung, so waren doch die in gleichen Zeiten abgeschiedenen Silbermengen gleich (in letzterem Falle 124,66 mg und 124,16 mg). Nur wenn die Lösung sauer ist, ändert sich das Verhältniss, da dann ein wenig von dem niedergeschlagenen Silber gelöst wird, oder sich auch eine kleine Menge der Säure an Stelle des Silbersalzes zersetzt.

---

[1]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 85, p. 1, 1853*.

Wurde als positive Elektrode ein Silberdraht benutzt, so löste sich von demselben eine der abgeschiedenen Silbermenge gleiche Menge (47,25 mg gegen 47,1 mg), indem das an demselben abgeschiedene Aequivalent NO_6 sich sogleich mit einer äquivalenten Menge Silber zu salpetersaurem Silberoxyd verband, welches sich löste. In reinem Wasser vertheilte sich am positiven Silberdraht ein weisser milchichter Niederschlag (vielleicht Silberoxyd, welches durch eine Spur Ammoniak gelöst sein konnte), und der Silberdraht war mit Oxyd bedeckt. In vier Tagen hatten sich an der negativen Elektrode 24,4 mg Silber niedergeschlagen, während die positive Elektrode nach dem Abspülen mit verdünnter Essigsäure einen Verlust von 24,8 mg erlitten hatte. — Ganz ähnlich verhielt sich reine Kupferlösung.

Also auch bei diesen äusserst schwachen Strömen bewährt sich die Proportionalität der chemischen Wirkungen des Stromes mit seiner Intensität, wie sie an der Tangentenbussole beobachtet wird, und die Aequivalenz seiner Wirkungen an verschiedenen Stellen seiner Leitung.

Wollte man das elektrolytische Gesetz für sehr schwache Ströme auch für die Zersetzung des Wassers prüfen, so würde man auf grosse Schwierigkeiten stossen wegen der Löslichkeit der dabei abgeschiedenen Gase und der Bildung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd u. s. f. (s. w. u.).

Man hat eine Zeit lang geglaubt, dass die Elektrolyte einen, wenn 564
auch nur geringen Theil des Stromes leiten könnten, ohne durch ihn zersetzt zu werden, so dass sie neben der elektrolytischen, mit Zersetzung verbundenen Leitung noch eine zweite natürliche oder metallische Leitung zuliessen. Deshalb sollte, wie auch Faraday[1]) annahm, eine bestimmte Intensität des Stromes dazu gehören, um überhaupt eine Zersetzung hervorzurufen, und die Intensität des Stromes sollte nicht ganz der Menge der elektrolytisch zersetzten Körper proportional sein.

So weit es irgend die Beobachtungsmethoden zulassen, ist diese Vermuthung für die Fortpflanzung des Stromes durch die Silberlösungen nach den soeben mitgetheilten Versuchen durchaus nicht begründet. — Indess glaubte man einen Beweis dafür in einigen anderen Experimenten zu finden.

Einmal kann man, wie auch Faraday zeigte, durch Ströme von sehr geringer Intensität Wasser scheinbar nicht mehr zersetzen, und ebenso nicht durch eine Säule von schwacher elektromotorischer Kraft.

So beobachtete Despretz[2]), als er in einen unter dem Mikroskop befindlichen Wassertropfen zwei mit den Polen einer Säule von zwei Bunsen'schen Elementen verbundene Platindrähte in einem Abstand von cm bis zu einer Tiefe von 3 mm einsenkte, selbst bei einer 300 fachen Vergrösserung durchaus kei[illegible]ng von Gasblasen, obgleich ein

[1]) Faraday, E[illegible] nd. 42, p. 707, 18[illegible] [2]) Despretz, Compt.

den Stromkreis eingefügtes empfindliches Galvanometer noch ei usschlag zeigte. Bei vier Elementen wurde dagegen eine schwac asserzersetzung an der negativen, eine äusserst schwache an der po ven Elektrode beobachtet.

Dass indess auch im ersten Fall noch eine Zersetzung stattfind d nur die in sehr geringer Menge sich bildenden Gase ebenso schn osorbirt werden, wie sie erscheinen, lässt sich durch manche Versu chweisen. Verkleinert man die Oberfläche der in das Wasser tauche n Platindrähte, indem man sie bis auf ihre äussersten Spitzen in Gl nschmilzt, so beobachtet man an solchen sogenannten Wollaston'sch rähten noch bei viel schwächerer Intensität eine Gasentwickelung, a Drähten von grösserer Oberfläche, da die Gase in grösserer Dichti eit auftreten und sich weniger schnell lösen[1]). — Erwärmt man d lüssigkeit, welche zwischen den Platinelektroden der Einwirkung ein hr schwachen Stromes ausgesetzt ist[2]), oder verdünnt man die Lu ber dem Apparate, so tritt sogleich eine Gasentwickelung auf[3]). — M raucht hierzu auch nur den Strom umzukehren. Dann addirt sich d urch die polarisirenden Gase an den Elektroden erzeugte elektromot sche Kraft zu der ursprünglichen des Stromes, welcher sie vorher er egenwirkte. — Endlich hat Buff[4]) in verdünnter Schwefelsäure od laubersalzlösung eine grosse Platinplatte als positive, einen Wollaston chen Platindraht als negative Elektrode benutzt und an letzterem dur inen Strom, welcher entsprechend seiner an der Tangentenbussole beo chteten Intensität in einem Jahre nur 2,18 ccm Wasserstoff abscheide ürde, noch eine Gasentwickelung wahrgenommen.

Selbst wenn gar keine Gasentwickelung bei Verbindung der Po iner Säule mit einem Wasserzersetzungsapparat zu beobachten is raucht man nur nach einiger Zeit die Elektroden mit den Enden d rahtes eines sehr empfindlichen Galvanometers zu verbinden. Der jet ntstehende Strom zeigt die Polarisation der Elektroden, also auch ei bscheidung der Bestandtheile des Wassers, eine Zersetzung desselb n, so dass man hier durchaus nicht nöthig hat, einen Durchgang d tromes ohne gleichzeitige Zersetzung anzunehmen.

Wendet man in einem Voltameter eine Platinplatte oder einen Plati raht als Elektrode an, so wird an jener relativ mehr Gas absorbirt. Schaltet man daher gleichzeitig in denselben Stromkreis zwei Volt neter, das eine mit Drahtelektroden, das andere mit Platinplatten, wird in ersterem mehr Gas entwickelt, als in letzterem. Dieser Unte chied ist wiederum einzig und allein durch die verschiedene Dichtigke es Stromes an den Elektroden beider Voltameter und die dadurch b

[1]) De la Rive, Archives 32, p. 38, 1856*; Pogg. Ann. 99, p. 626*. —) Logeman und van Breda, Phil. Mag. [4], 8, p. 465, 1854*. — [3]) Sie uch die Versuche von Bartoli im Capitel „Polarisation". — [4]) Buff, An Chem. u. Pharm. 94, p. 15, 1855*.



wirkte Verschiedenheit der neben der Wasserzersetzung hergehenden secundären Processe bedingt und liefert durchaus nicht den Beweis, dass in dem Voltameter mit Plattenelektroden ein grösserer Theil des Stromes die Flüssigkeit ohne Zersetzung durchströme[1]).

Foucault[2]) hat noch durch andere Versuche die besondere Leitung 566
in den Flüssigkeiten nachzuweisen versucht, von denen wir nur einige anführen. In einem Kasten waren in einem Abstande von je 1 cm elf Kupferplatten aufgestellt, welche mit Löschpapier umhüllt waren. Die erste und letzte Platte war mit den Enden des Galvanometerdrahtes verbunden. Der Kasten war mit saurem Wasser gefüllt, und in denselben wurden zwischen die Kupferplatten zehn an einem Holzbrett hängende amalgamirte Zinkplatten eingehängt. Es entstand kein Strom. Sobald aber die Zinkplatten nach einer Seite geschoben wurden, ging ein Strom durch die Flüssigkeit von den Kupferplatten zu den nächst liegenden Zinkplatten. Diese Erscheinung sollte den besseren Durchgang des Stromes durch die kürzere Flüssigkeitsstrecke nachweisen. Er findet indess seine genügende Erklärung in dem folgenden analogen Versuche von de la Rive[3]).

In einem isolirten Trog voll sauren Wassers standen zwei Platinplatten, welche durch isolirte Drähte mit dem Galvanometer verbunden waren. — Wurde zwischen beide Platten an irgend einer Stelle, näher der einen oder anderen Platte oder in der Mitte zwischen beiden, eine isolirte Zinkplatte eingesenkt, so entstand kein Strom; ebenso wenig, als die Zinkplatte in der Mitte zwischen den Platinplatten stand, und die drei Platten mit dem Boden verbunden waren. Wurde aber in letzterem Falle die Zinkplatte der einen Platinplatte genähert, so gab das Galvanometer sogleich einen Strom an. Er ging von letzterer durch die Flüssigkeit zu der Zinkplatte. — Zwischen der Zinkplatte und den Platinplatten bildet sich bei diesem Verfahren ein Strom, der sich durch die Erde ausgleicht. Derselbe ist stärker zwischen der Zinkplatte und der ihr näher liegenden Platinplatte, als auf der anderen Seite. Jene Platinplatte wird daher stärker durch den auf ihr abgeschiedenen Wasserstoff polarisirt, als die andere Platinplatte, und das Galvanometer giebt einen Polarisationsstrom an, welcher von jener Platte zu der von der Zinkplatte entfernteren durch die Flüssigkeit strömt. — Da nun bei den Versuchen von Foucault sowohl die Kupferplatten durch den Holzkasten, in welchem sie standen, als auch die Zinkplatten durch den sie tragenden Rahmen und die Hand, welche denselben hielt, mit der Erde in Verbindung waren, so ergab sich dabei ein dem eben beschriebenen vollkommen entsprechendes Resultat.

---

1) Poggendorff, Pogg. Ann. **41**, p. 166, 1837*. Vergl. auch Jamin, Compt. rend. **38**, p. 390, 1854*. — 2) Foucault, Compt. rend. **37**, p. 580, Archives **25**, p. 180 u. **26**, p. 135, 1854*. — 3) De la Rive, Ann. de Phys. [3], **46**, p. 41, 1856*.

Auch wenn man zwei einfache Kupferzinkelemente entgegengesetzt
it einander verbindet, erhält man keinen Strom. Sowie man aber die
latten des einen Elementes einander nähert, zeigt ein in den Strom-
reis eingeschaltetes Galvanometer einen Strom zu Gunsten dieses Ele-
entes an [1]). Derselbe ist nur durch die beim Bewegen der Platten
rzeugte Erschütterung und dadurch bewirkte Verminderung der Polari-
tion bedingt. Umgiebt man die Platten des Elementes mit Thon-
ylindern, so bringt ihre Näherung durchaus keine Aenderung in der
uhelage der Nadel des Galvanometers hervor [2]).

Nach allen diesen Erfahrungen müssen wir jetzt annehmen, dass,
enn einmal die Leitung der Ströme durch Elektrolyte mit ihrer gleich-
eitigen Zersetzung verbunden ist, neben dieser elektrolytischen Leitung,
elche genau dem elektrolytischen Gesetz gemäss erfolgt, keine zweite
etallische Leitung eines Theiles der Elektricität darin stattfindet [3]).

Die Bestimmung der Producte der Elektrolyse giebt hiernach jeden-
lls ein vollständiges Maass für die Intensität des sie bewirkenden Stro-
es. Man kann dabei die Zersetzung des Wassers, der Silber- oder
upfersalze u. s. f. zu Grunde legen. — Fängt man die bei der Wasser-
ersetzung erhaltenen Gase in einem graduirten Rohr auf und misst
ie in einer bestimmten Zeit entwickelte Gasmenge oder ermittelt durch
Vägen des Wasserzersetzungsapparates vor und nach der Elektrolyse
as Quantum des zersetzten Wassers, so entspricht dasselbe direct der
ntensität des Stromes. Einen zu diesem Zweck bestimmten Mess-
pparat bezeichnet man mit dem Namen des **Voltameters**.

Man muss bei der Einrichtung desselben möglichst die vielen secun-
ären Erscheinungen, wie Absorption der Gase, Bildung von Ozon,
Vasserstoffsuperoxyd und Ueberschwefelsäure (s. w. u.) verhindern, welche
ie Gasmenge verringern können. Verwendet man zur Entwickelung
er Gase aus der verdünnten Schwefelsäure den Fig. 135 abgebildeten
Apparat und fängt die durch das Gasleitungsrohr fortgeführten Gase in
iner graduirten Glocke auf, so kann man nie sicher sein, dass sich nicht
ine gewisse Menge dieser Körper bildet, oder die Gase sich schon wäh-
end der Elektrolyse an den Platinelektroden wiedervereinigen, oder in
er ersten Zeit der Elektrolyse eine Absorption der Gase störend einwirkt.
Besser ist es schon, die Gase getrennt in dem Fig. 134 abgebildeten Appa-
ate aufzufangen, obgleich auch hier der letzt erwähnte Uebelstand nicht
ortfällt. — Bunsen [4]) bedient sich deshalb für genaue Bestimmungen eines
Voltameters, bestehend aus einer kleinen Glasflasche, in welche Platinplatten
ingeschmolzen sind, und in deren Hals ein mit Glasfäden oder Glasperlen

[1]) Foucault, l. c. — [2]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 88, p. 117, 1853. —
[3]) Auch einige Versuche von Favre (Compt. rend. 73, p. 1463, 1871*) beweisen
nicht die metallische Leitung der Elektrolyte. — [4]) Bunsen, Pogg. Ann. 91,
p. 620, 1854*.

füIltes und mit concentrirter Schwefelsäure angefeuchtetes Trockenrohr ıgeschliffen ist. Das Fläschchen trägt ausserdem seitlich einen mit ıem Glasstöpsel verschliessbaren Hals, durch den man nach der Beendigung des Versuches das Knallgas aus dem Inneren des Apparates vor der Wägung durch trockene atmosphärische Luft verdrängen kann. Amalgamirt man die Platinplatten und glüht sie nachher, so ist eine etwaige Wiedervereinigung der elektrolytisch abgeschiedenen Gase durch die katalytische Wirkung des Platins völlig beseitigt. Besser kann man in die Flasche noch eine kleine Thonzelle einschmelzen, welche die Elektroden von einander trennt. Füllt man ferner das Voltameter mit stark verdünnter Schwefelsäure und erwärmt es in einem Wasserbad auf 60° C., so ist die Bildung von Ueberschwefelsäure, Wasserstoffsuperoxyd und Ozon beseitigt. Die Menge des durch den Strom zersetzten Wassers bestimmt man durch Wägung des Apparates vor und nach dem Durchleiten des Stromes. Auch kann man zweckmässig statt der verdünnten Schwefelsäure Phosphorsäurelösung verwenden.

Fig. 138.



Bei einem anderen Voltameter von de Rive, Fig. 138, ist das Glasgefäss oben bis auf eine kleine Oeffnung ırch einen Deckel geschlossen und um eine horizontale Axe drehbar. ıgleich sind die die Gase aufnehmenden Glasröhren, welche fast bis auf n Boden des Gefässes hinabgehen, in den Deckel eingekittet, so dass an nach der Gasentwickelung nur das Gefäss mit den daran befestigten lasröhren umzukehren braucht, um letztere von Neuem mit der verinnten Säure zu füllen [1]).

Für weniger genaue, z. B. technische Versuche, bei denen sich grössere 568
ısmengen entwickeln, ist das von Mohr angegebene Voltameter ganz eignet.

Der Zersetzungsapparat, bestehend aus dem Glasrohre a, Fig. 139 . f. S.), welches innen zwei Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure thält, steht mit der mit Chlorcalciumlösung oder Wasser gefüllten lasche b in Verbindung. Dieselbe trägt ein seitliches Rohr c, welches an so lange neigt, bis im Inneren der Flasche und in dem oben mit nem Trichter ve[illegible] Lösung gleich hoch steht. Die

[1]) Sieh[illegible] société nat. de Strasbourg. p. 31,

Luft in der Flasche ist dann unter dem Druck der Atmosphäre.
der Zersetzungsapparat *a* eine gemessene Zeit hindurch mit de
verbunden, so fliesst die durch die entwickelten Gase aus der Fl
verdrängte Flüssigkeit durch das Rohr *c* aus und wird aufge

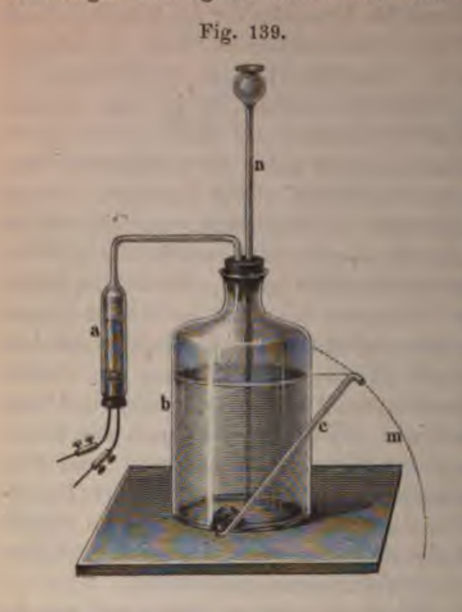


Fig. 139.

Nach Beendigung de
setzung neigt man da
c wieder so lange,
Flüssigkeit im Rohre
der Flasche gleich hoc
— Das Gewicht der
tretenen Flüssigkeit g
rect ein Maass für da
men der entwickelten

Bei allen voltame
Bestimmungen muss
lumen des entwickelte
auf die Temperatur
und den Barometersta
760 mm umgerechnet
auch sein Gewicht b
werden. Man berechn
meist allein das Gew
abgeschiedenen Wass
Ist das Volumen des K
ses in Cubikcentimete
Druck der Atmosphäre gleich *V*, also das des Wasserstoffs $v =$
der Druck des Gases in Millimetern Quecksilber, p der Druck des
dampfes im Maximum bei der Beobachtungstemperatur t, n die Z
Secunden, in denen die Entwickelung stattfand, so ist, da 1 l
stoff bei 0^0 und 760 mm Quecksilberdruck 0,0896 g wiegt, die i
Secunde entwickelte Gasmenge G dem Gewichte nach

$$G = \frac{0{,}0896\,(h - p)}{n(1 + 0{,}003665\,t)\,760}\,v \text{ mg}.$$

569 Für genauere Messungen ist das von Poggendorff ang
Silbervoltameter sehr brauchbar. Eine Platinschale A, Fi
wird in eine auf einem Brett befestigte Fassung von Messing,
mit der Klemmschraube b verbunden ist, eingesetzt und mit Lös
salpetersaurem Silberoxyd gefüllt. Die Klemmschraube b wird m
negativen Pol der Säule verbunden. An einem metal
Klemmschraube c versehenen Stativ hängt an einem a
stellenden, unten mit einer Federklemme versehenen Me
stab in die Lösung hinab. Verbindet man die Schrau
n Pol, so scheidet sich das Silber auf der Platir

, und kann nach dem Ausgiessen der Lösung mit Wasser gewaschen, trocknet und mit der Schale gewogen werden.

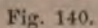


Fig. 140.

Von dem Stab am Stativ löst sich eine dem abgeschiedenen Silber gleiche Silbermenge auf und der Stab zerfällt allmählich. Um dabei das Herunterfallen des gebildeten Pulvers in die Schale zu vermeiden, umgiebt man den Stab mit einem Läppchen von feinem Zeug oder mit Fliesspapier oder mit einem kleinen Thoncylinder. Das hohe Aequivalentgewicht des Silbers, seine Unveränderlichkeit beim Abwaschen und Trocknen geben dieser Methode eine grosse Vollkommenheit.

Für nicht ganz so genaue Versuche kann man auch die Silberlösung des Apparates durch eine Lösung von Kupfervitriol, den Silberstab durch ein dickes unten halbkugelförmiges Kupferstück ersetzen. Auch kann man in einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol in einem Glase er Porcellangefässe einer positiven Elektrode von Kupferblech eine gative Elektrode von Platinblech gegenüberstellen und nach dem Abülen und Trocknen der letzteren ihre Gewichtszunahme durch das an r niedergeschlagene Kupfer bestimmen. Dabei umgiebt man gleichfalls veckmässig die positive Kupferelektrode mit Fliesspapier, um das Niederllen der losgelösten Kupfertheilchen zu verhindern [vergleiche indess eiter unten] [1]).

Wenn auch in allen Fällen, bei verschieden dichten Strömen u. s. f., 570
ie Gewichtsmenge der Ionen stets den gleichzeitig in einem Voltameter ogeschiedenen Ionen des schwefelsauren Wassers oder schwefelsauren upferoxyds u. s. f. äquivalent ist, so ändert sich doch je nach den Beingungen des Versuches und je nach der Natur der Ionen häufig der ggregationszustand, in welchem sie abgeschieden werden.

[1]) Ein registrirendes Voltameter, das „Webermeter" von Edison (Elektrochn. Zeitschr. 3, p. 127, 1882*; Beibl. 6, p. 392*) hat wesentlich praktisches nteresse. Es besteht aus einem Wagebalken [illegible] beiden Seiten in eine lüssigkeit tauchende Elektroden trägt, d[illegible]tet wird. Wird e eine Elektrode hierdurch um ein[illegible]t sich der Vagebalken nach ihrer Seite, und [illegible]richtung n u. s. f. Die Bewegungen des V[illegible] Zählwerk gistrirt.

So setzt sich aus Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd a negativen Elektrode bei sehr wenig dichten Strömen das Kupfer glatt ab und legt sich in alle Fugen der Elektroden, deren treue bild es bei dem Abheben von denselben liefert. Ist der Strom di so bildet das Kupfer warzige Massen; bei noch dichteren Strömen det es sich in wenig cohärenter Gestalt ab. — Silber scheidet sich einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bei sehr wenig di Strömen in feinen glänzenden Nadeln ab; bei sehr dichten Ströme scheint es als ein ganz schwarzes sammetartiges Pulver, welches viele Ursachen weiss und krystallinisch wird.

Blei erscheint bei der Elektrolyse von essigsaurem und salp saurem Bleioxyd statt in feinen grauen, zuweilen auch in röthlic krystallinischen I aumartig aneinander lagern.

Andere Meta Eisen, erscheinen an einer nega Elektrode von Pl lech fast immer pulverförmig; bei sehr wenig d hält man sie aus möglichst ne len Lösungen de schwefelsauren Salze in cohär Gestalt.

Gold, Platin ich ebenso; um sie, ebenso wie Silber, in dichter Gestalt der Elektrode zu erha muss man sie m Elektrolyse von Kaliumgoldcy Kaliumplatincyani rcyanid, durch das hierbei aus negativen Elektrode abgeschiedene Kalium secundär reduciren.

Wir kommen auf diese Erscheinungen bei der Beschreibung Elektrolysen der einzelnen Verbindungen zurück.

I Schon früher hat man häufig wahrgenommen, dass die Kupfersch ten, welche auf einer als negative Elektrode dienenden Metallpl aus einer Kupfervitriollösung abgeschieden werden, sich beim Abh von der Metallplatte biegen. In vollkommenerer Form ist dieser V such von Mills [1]) ausgeführt worden. Er versilberte die Kugel e Thermometers und senkte es als negative Elektrode in eine Salzlös Bei der Abscheidung des Metalls derselben in cohärenter Form auf Thermometer stieg das Quecksilber darin unabhängig von der Temp turerhöhung, wie man an einem zugleich in die Lösung gesenkten bedeckten Thermometer erkennen konnte, und behielt diesen höh Stand auch nach Unterbrechung des Stromes bei.

Entfernt man den Metallüberzug des Thermometers durch Auflö in einer Säure, so sinkt das Quecksilber wieder [2]).

Das Ansteigen der Flüssigkeit im Thermometerrohr wird also d den Druck des niedergeschlagenen Metalls auf das Thermometerg bewirkt.

---

[1]) Mills, Proceed. Roy. Soc. 26, p. 504, 1877*
und auch Bouty, Compt. rend. 88, p. 714, 18



Nach directen Versuchen über die Volumenänderung von Thermometern, welche hohen Drucken ausgesetzt wurden, betrug derselbe nach **Mills** bei Absatz von:

Cadmium	Zink	Nickel	Eisen	Silber	Kupfer
2,3	6,2	19,2	18,2	66,4	90 bis 108,5 Atm.

Mills bezeichnet diese Erscheinung mit dem Namen „Elektrostriction".

Indess beobachtet man die Compression der Thermometerelektro- 572
den nur bei grösseren Dichtigkeiten des Stromes. Bei einer kleineren Intensität I_0 kann ein Nullpunkt der Compression, bei noch kleineren im Gegentheil eine Ausdehnung, ein Zug eintreten. — Dieses Verhältniss lässt sich nach Bouty[1]) mittelst einer auf $^1/_{200}{}^0$ empfindlichen Thermometerelektrode bei der Elektrolyse von Lösungen von salpetersaurem Kupfer, schwefelsaurem Zink und Chlorcadmium, viel schwieriger bei der von schwefelsaurem Kupfer nachweisen.

Diese Verhältnisse stehen in nahem Zusammenhang mit den Temperaturänderungen der Elektroden und ihrer Umgebung während der Elektrolyse, wie Bouty gezeigt hat. Man bemerkt nämlich den obigen Beobachtungen entsprechend, dass bei der Elektrolyse einer Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupfer, schwefelsaurem oder Chlorzink, schwefelsaurem oder Chlorcadmium die negative Elektrode bei grösseren Stromesdichtigkeiten sich erwärmt, bei kleineren sich abkühlt, bei einer mittleren Intensität I_1 ihre Temperatur behält. Bei Lösungen von Eisen- und Nickelsalzen kann man weder für die Temperaturänderungen, noch für die Compression einen Nullpunkt beobachten. Hiernach dürfte der Grund der Druckänderungen der folgende sein.

Das Thermometer giebt die mittlere Temperatur der Flüssigkeit nahe an seinem Gefäss an, welche nicht unbedingt die des daselbst niedergeschlagenen Metalls zu sein braucht. Da der Strom nur durch das gelöste Salz, nicht das Wasser fliesst, ändert er die Temperatur des letzteren nicht direct, sondern dasselbe wird durch die entweder wärmeren oder kälteren Molecüle des Salzes erhitzt oder abgekühlt. Im ersten Falle ist das abgesetzte Metall wärmer als die Flüssigkeit und bei seiner Abkühlung drückt es das Thermometer zusammen; im zweiten Falle findet das Umgekehrte statt. Danach muss der Temperaturüberschuss des Metalls über die Flüssigkeit der Contraction proportional sein, und der neutrale Punkt der Contraction liegt da, wo die Temperatur der Flüssigkeit der des Metalls gleich ist. Die neutralen Intensitäten I_0 und I_1 sind nicht gleich, da der durch die Contraction gemessene Temperaturüberschuss des Metalls nicht genau der Erwär-

[1]) Bouty, Compt. rend. **92**, p. 868*; Journ. de Phys. **10**, p. 241 Beibl. **5**, p. 453*.

mung der Flüssigkeit proportional ist. Dies ist auch erklärlich, d Temperatur des niedergeschlagenen Metalls nur von der in einer u lich dünnen Molecularschicht entwickelten Wärme abhängt, die Te ratur des Thermometers aber von der Erwärmung dickerer Schicht

3 Die Abhängigkeit des positiven oder negativen Druckes von besonderen Verhältnissen der Versuche ergiebt sich aus folgender trachtung von Bouty [1]).

Das mit Metall bedeckte Thermometergefäss sei cylindrisch oben und unten von incompressiblen Endflächen begrenzt. Der äu und innere Radius des darauf niedergeschlagenen Metallcylinders bet r und r_1. Zieht sich durch den oben erwähnten Grund, etwa durc Abkühlung, der Metallcylinder um eine sehr kleine Grösse zusamme dass sein innerer ssenheit des Thermometers sich av verminderte, s das Thermometer selbst einen malen Druck p vo n, durch welchen sein äussere lumen um mpv ve m eine Constante ist. Durch auf das Metall au n Gegendruck wird die Zusam ziehung av des le erth $m_1 pv$ vermindert, wo m_1 zweite Constante i Volumen der Metallmasse und äussere des Therm leich sein müssen, so ist:

$$\ldots = mpv$$

oder

$$p = \frac{a}{m + m_1}.$$

m_1 ist hier die Verminderung des inneren Volumens des Metallcylin welcher ausserhalb dem Druck Eins, innen dem Druck Null ausge ist. Nach Lamé ist, wenn k der cubische Compressionscoëfficient Metalles ist:

$$m_1 = \frac{1}{3}\left(8\,\frac{r^2}{r_1^2 - r^2} + 5\right)k$$

(nach Wertheim sind die Zahlencoëfficienten $^1/_4$, 11 und 8). m is Compression des Thermometers für den äusseren Druck Eins, den in Null. Ist der innere Radius des Thermometers r_0, der cubische Com sionscoëfficient des Glases gleich k_1, so ist nach Wertheim:

$$m = \frac{8\,r_0^2 + 3\,r^2}{4\,(r^2 - r_0^2)}\,k_1.$$

Ist das Gewicht des in der Zeiteinheit gleichmässig auf der (flächeneinheit des Thermometers abgesetzten Metalls gleich G, r_1 oben sein äusserer Radius zur Zeit t, s sein specifisches Gewicht, s

$$2\,\pi r\,G\,t = (r_1^2 - r^2)\,\pi\,s$$

[1]) Bouty, Journ. de Phys. 8, p. 289, 1879*; C Beibl. 3, p. 520*.



und bei Einführung des Werthes für m_1 nach **Wertheim's** Angaben:

$$p = \frac{At}{t + B},$$

wo $A = a(m + 2k)$, $B = 11ksr/8(m + 2k)G$ ist. Ist das innere Volumen des Thermometers v_0, so ist die Volumenänderung desselben beim Druck p gleich $m_2 p v_0$, wo nach **Wertheim** $m_2 = 11r^2k/4(r^2 - r_0^2)$ ist. Hiernach lässt sich die Aenderung des Standes der Flüssigkeitssäule im Thermometer berechnen.

Die Versuche von **Bouty** mit Kupferniederschlägen unter Beobachtung des Standes des Thermometers in äquidistanten Zeiten und bei verschiedenen Stromintensitäten i bestätigen diese Formeln vollkommen.

A kann man annähernd durch eine Formel $A = -ai + bi^2$ ausdrücken, welche der für die Erwärmung der Elektrode $W = a_1 i + b_1 i^2$ durch den Strom gültigen analog ist. Alle Einflüsse, welche a_1 und b_1 ändern, beeinflussen in gleicher Weise a und b, wie die Verdünnung und Natur der Säure, des Salzes u. s. f.

Durch Einsetzen von sehr langen und cylindrischen Thermometern von bekanntem inneren und äusseren Querschnitt mittelst ihres am Anfang erweiterten Rohres in den Apparat von **Cailletet** für die Compression der Gase wurde ihre innere Compressibilität beobachtet und daraus ihre äussere Compressibilität m berechnet. Beim Absatz von Kupfer auf dieselben in der Mitte eines gleich hohen **Daniell**'schen Elementes wurden von Stunde zu Stunde die Werthe A und B empirisch bestimmt und daraus k berechnet. Bei drei Thermometern und 15 Versuchsreihen ergab sich $k = 14806$ bis $14989 . 10^{-10}$ (Mittel $14873 . 10^{-10}$), während nach **Regnault** für Kupfer $k = 13170 . 10^{-10}$ ist. Aus den beobachteten Volumenänderungen ergiebt sich der Maximaldruck des auf einen völlig widerstehenden Cylinder ($m = 0$) abgesetzten Kupfers gleich 325,44 Atmosphären.

Mit wachsender Dicke des Niederschlages nähert sich der Druck um so schneller einem Maximum, je kleiner B resp. r ist, was in der That bei einem fast linearen Thermometer gegenüber einem 3 cm weitem beobachtet wurde.

Beim Niederschlagen der Metalle auf Thermometerkugeln in Form von sehr abgeplatteten Rotationsellipsoïden sinkt die Flüssigkeit in der Thermometerröhre, da der Druck auf die am stärksten gekrümmten äquatorialen Stellen der Kugeln am grössten ist [1]).

[1]) Die Versuche über das Verhalten der mit Metallniederschlägen bedeckten Thermometer beim Erwärmen (**Bouty**, Journ. de Phys. **8**, p. 299, 1879*) gehören nicht unmittelbar in das Gebiet des Galvanismus. Bemerkenswerth ist, dass ein mit Nickel bekleidetes Thermometer, welches man in verdünnter Schwefelsäure als negative Elektrode mit Wasserstoff beladet, beim Erwärmen sich seinem natürlichen Zustand nähert und die Contraction allmählich verschwindet. Entweicht Wasserstoff, so tritt eine neue Contraction ein, die ebenso gross oder k als die frühere. Bei wiederholten Beladungen mit Wasserstoff [illegible]

574 Werden die Drucke der Metallniederschläge sehr gross, so
dieselben zerreissen.

Lässt man Kupfer aus einer Lösung auf eine Glasplatte nied
gen, welche mit einer durch Belichtung unlöslich gemachten Schi
Gelatine mit chromsaurem Kali und darauf mit Graphit überzogen i
setzt sich das Kupfer an einzelnen Stellen zuerst ab, so entste
der Gelatineschicht Blasen und Runzeln, die auf die Contracti
Kupfers zu schieben sind. Bei dickeren Absätzen reisst sich a
Kupferschicht mit der Gelatineschicht von der Glasplatte ab und
schwach gekrümmte Wölbungen. Wenn das Kupfer die Rän
Glasplatte überwuchert, so zerbricht sie, wodurch die mechanisch
traction des Kupfers deutlich nachgewiesen ist [1]).

575 Neben dem primären, rein elektrolytischen Process der Tr
der Ionen tritt noch eine Menge secundärer, von demselbe
unabhängiger, rein chemischer Processe durch Einw
der durch den Strom abgeschiedenen Ionen auf. Diese Einwirkun
auf den Stoff der Elektroden und auf den zersetzten Körper, in Lö
auch auf das Lösungsmittel stattfinden.

Wir wollen vorläufig einige derartige Beispiele anführen:

Elektrolysirt man eine Lösung von Kupfervitriol zwische
positiven Elektrode von Kupfer und einer negativen von Platin, s
det sich, bei gleichzeitiger Zersetzung von schwefelsaurem Wa
demselben Stromkreis, an der negativen Platinelektrode auf 1 A
setzten Wassers 1 Aeq. Kupfer aus; an der positiven Elektrod
1 Aeq. SO_4 erscheinen; letzteres verbindet sich aber mit dem Kup
Elektrode zu 1 Aeq. $CuSO_4$, welches sich in dem Wasser der
lysirten Lösung auflöst.

Oder elektrolysirt man eine Lösung von salpetersaurem B
zwischen Platinelektroden, so verbindet sich der an der positive
trode abgeschiedene Sauerstoff mit dem Bleioxyd der Lösung zu B
Bleisuperoxyd, welches sich an die Elektrode ansetzt.

Oder endlich elektrolysirt man eine Lösung von schwefelsau
trom, so zerfällt dasselbe, analog dem schwefelsauren Kupfero
1 Aeq. SO_3 + O, welches an der positiven, und 1 Aeq. Natrium,
an der negativen Elektrode sich abscheidet. Letzteres reagirt a

fall in Pulver. — Gewöhnlichen Wasserstoff absorbirt das Nickel nicht i
lichen Mengen. Zerreisst der Nickelüberzug durch den sehr hohen Dr
geschieht dies stets an Stellen, wo zugleich kleine Gasblasen entweichen,
also der bei der Wasserzersetzung entwickelte Wasserstoff die Cohäsion
dert. Deshalb darf man bei der Herstellung des Nickelüberzugs nur s
Ströme und concentrirte Lösungen mit einer positiven Elektrode von
anwenden, wobei die Lösung concentrirt bleibt (s. w. u.). Aehnliche E
scheinen sich bei den anderen Metallen zu zeigen.

[1]) Basso, Mem. di Torino 1880*; Beibl. 4, p. 402*.

das Lösungswasser und macht aus demselben 1 Aeq. Wasserstoff frei, während sich 1 Aeq. Natron bildet und in dem umgebenden Wasser löst.

Bei diesen secundären Wirkungen kommt vor Allem die Dichtigkeit des elektrolysirenden Stromes und bei Lösungen von Elektrolyten auch die Concentration derselben in Betracht. Ist die Stromesdichtigkeit sehr gering, sind also die Elektroden gross und ist die Intensität der Ströme klein, tritt also an jeder Stelle der Elektroden in der Zeiteinheit nur eine sehr kleine Menge der Ionen auf, so können sie sich eventuell ganz vollständig mit den Elektroden oder den Bestandtheilen der Lösung in dieser oder jener Weise verbinden und secundäre Producte liefern; ist der Strom dicht, so können gewisse Quantitäten der Ionen unverändert abgeschieden werden, indem sie nicht mit einer hinlänglich grossen Oberfläche der umliegenden Körper in Berührung kommen, um sich völlig mit ihnen zu verbinden. Auch können im letzteren Falle Verbindungen mit grösserem Gehalt des abgeschiedenen Ions, im ersteren solche mit geringerem Gehalt entstehen. 576

Ebenso finden bei grösserer Concentration der Lösung des Elektrolytes die abgeschiedenen Ionen grössere Mengen des letzteren vor und wirken so eher auf dieselben, als in verdünnteren Lösungen. 577

Elektrolysirt man z. B. eine Lösung von Kupferchlorid zwischen Platinelektroden, so scheidet sich an der positiven Elektrode 1 Aeq. Chlor, an der negativen 1 Aeq. Kupfer ab. Je nachdem die Lösung verdünnter oder concentrirter, der Strom dichter oder weniger dicht ist, bleibt ein grösserer oder geringerer Theil des Kupfers unverändert; der Rest bildet mit dem Chlorid der Lösung Kupferchlorür. Bei sehr wenig dichten Strömen und sehr concentrirten Lösungen erhält man nur letzteres.

Ferner ist auf die secundären Wirkungen von Einfluss, ob die Bestandtheile der Elektroden oder der Lösung sich nur in einem oder in mehreren Verhältnissen mit den Ionen verbinden können. 578

Elektrolysirt man gleichzeitig in zwei U-förmigen Röhren oder zwei durch einen Thoncylinder in zwei Abtheilungen getheilten Zellen verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Ammon, und bedient man sich in dem einen Rohre einer positiven Elektrode von Zink, in dem anderen einer solchen von Kupfer, so löst sich in dem ersten Rohre die Zinkmenge 32,5, in dem anderen die Kupfermenge $2 \times 31{,}5$ [1]). Diese Werthe werden nur bei sehr wenig dichten Strömen unter Bildung von Zinkchlorid oder schwefelsaurem Zinkoxyd einerseits, von Kupferchlorür oder Kupferoxydulammonverbindungen andererseits beobachtet. Bei dichteren Strömen würde für dieselbe gelöste Zinkmenge die Menge des gelösten Kupfers unter Bildu

1) Renault, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 11, p. 137, 1867*.

steigender Mengen von Chlorid und Oxydsalz bis zu 31,5 sinken. wendet man bei dem obigen Versuch eine Lösung von salpeters Kupferoxyd unter Anwendung einer positiven Kupferelektrode, sich gleich von vornherein die Zinkmenge 32,5 und die Kupfer 31,7 [1]).

Als in ähnlicher Weise Renault (l. c.) verschiedene Lösunge telst wenig dichter Ströme in Zellen elektrolysirte, die durch Thoncylinder in zwei Abtheilungen getheilt waren, wobei er als p Elektroden in dem Thoncylinder verschiedene Metalle verwendete in denselben Stromkreis eine ähnliche Zersetzungszelle voll Koc lösung einschaltete, in welcher sich ein Zinkstab als positive Ele löste, wurden auf 1 Aeq. gelösten Zinks von den übrigen Eelktrode gende Mengen gelöst:

Lösun[illegible]	Gelöst	Menge	Pr
Verdünnte Salpete[illegible] r und Salzsäure . [illegible] .	Wismuth	⅓ Aeq.	B
Doppelt-chromsau[illegible] e, Antimonchlorür [illegible] .	Antimon	⅓ "	Sb
Salzsäure . . . . [illegible] .	Gold	⅔ "	Au
Kali und Salpeter, Schwefelsäure	Zinn	½ "	Sn
Zinnchlorid, Königswasser, Bromwasser .	Zinn	1 "	Sn
Kalilauge, Königswasser, Zinkchlorür, Salpetersäure	Aluminium (ähnlich Arsen)	⅓ "	Al
Verdünnte Schwefelsäure, Eisenchlorid, verdünntes Königswasser, Kochsalz, doppelt-chromsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure	Eisen	1 "	F
Cyankalium	Quecksilber	1 "	H
Salpetersäure, salpetersaures Kupfer . . .	Quecksilber	2 "	Hg

[illegible] Aequivalentformeln.

Von Magnesium, Thallium, Blei, Tellur löst sich im Allgemeine ähnlichem Verfahren je 1 Aeq. auf, so dass sich hier die aus gle Aequivalenten bestehenden Verbindungen bilden.

Von Legirungen und Schwefelverbindungen, Aluminiumb Bronze, Messing, Silber und Kupfer, Schwefelkies u. s. f., lösen sic wenig dichten Strömen ebenfalls Mengen auf, deren Bestandthe[illegible]

[1]) In diesem Sinne ist ein Ausspruch Bunsen'[illegible] '854') zu verstehen, wonach mit der Dichtigkeit d[illegible] wandtschaften zu überwinden.

sammen dem abgeschiedenen negativen Ion äquivalent sind. — Bei Strömen von anderer Dichtigkeit würde man selbstverständlich andere Resultate erhalten können.

Da sich durch die Elektrolyse selbst die Zusammensetzung der Elektrolyten an den Elektroden ändert, so können während ihres Verlaufes verschiedene Verbindungen entstehen; also z. B. bei der Elektrolyse einer Chlorkaliumlösung zwischen Platinelektroden an der positiven Elektrode durch die Einwirkung des abgeschiedenen Chlors auf das Salz erst chlorsaures Kali, dann auch überchlorsaures Kali u. s. f.

Wir werden im Folgenden noch manche Beispiele des Einflusses der Stromesdichtigkeit auf die secundären Vorgänge der Elektrolyse anzuführen haben.

Endlich ändern sich häufig die Ionen nach ihrer Abscheidung, indem 579
sie zum Theil oder ganz in allotrope Zustände übergehen; so wird z. B. bei der Elektrolyse des schwefelsauren Wassers ein Theil des Sauerstoffs im ozonisirten Zustande abgeschieden. Die später zu beschreibenden Versuche lassen es möglich erscheinen, dass ursprünglich aller Sauerstoff bei der Elektrolyse im activen Zustande auftritt, aber im Entstehungsmoment zum Theil in den gewöhnlichen Zustand übergeht, zum Theil auch auf den Elektrolyten oxydirend einwirkt.

Nachdem wir im Vorhergehenden im Allgemeinen die primären und secundären Erscheinungen charakterisirt haben, welche die Abscheidung der Ionen verschiedener Verbindungen durch den elektrolytischen Process begleiten, wollen wir diese Erscheinungen im Einzelnen näher beschreiben und begründen. Wir betrachten nach einander die Elektrolyse der geschmolzenen Körper und der Lösungen der Elektrolyte.

II. Elektrolyse geschmolzener Elektrolyte.

Zersetzt man geschmolzenes Bleioxyd oder Bleisalze, Chlorblei etc. 580
zwischen Platinelektroden, so verbindet sich das an der negativen Elektrode abgeschiedene Blei mit dem Platin zu einer Legirung. Geschmolzenes Zinnchlorür giebt an der negativen Elektrode ebenso Platinzinn, welches schmilzt. An der positiven verbindet sich das durch die Elektrolyse entwickelte Chlor mit dem Zinnchlorür zu Zinnchlorid, welches in Dämpfen entweicht. Besteht die positive Elektrode aus Zinn, so löst sich von ihr eine Zinnmenge ab, welche der an der negativen Elektrode abgeschiedenen Zinnmenge gleich ist [1]).

Geschmolzenes Chlorsilber zwischen Silberelektroden scheidet an der negativen Elektrode 1 Aeq. Silber ab. Das gleichzeitig an der

[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. 7, §. 789, 819, 1834*.

positiven Elektrode erscheinende 1 Aeq. Chlor verbindet sich
Silber der Elektrode zu 1 Aeq. neu gebildeten Chlorsilbers.

Häufig treten noch andere secundäre Processe ein. So l
z. B. an einer negativen Elektrode von Gold oder Platin in ge
nem Salpeter erst eine grünliche oder blaue Flüssigkeit, we
Goldoxyd oder Platinoxyd absetzt [1]).

Geschmolzenes kaustisches Kali giebt bei dem Durch
Stromes von 200 Elementen an der negativen Elektrode Kaliun
verbrennt. Indess sieht man das Lichtphänomen auch schon bei A
von 6 Elementen. — Eine positive Elektrode von Platin löst si
auf. — Wendet man eine negative Elektrode von Platin, ein
von Silber an, so schlägt sich allmählich an ersterer Silber ni
ches also durch den elektrolytisch an der positiven Elektrode e
ten Sauerstoff oxydirt, vom Kali gelöst und dann durch das K
der negativen Elektrode secundär reducirt ist.

Bei der Elektrolyse von reinem geschmolzenen Kalihydrat
Janeczek [2]) in einer offenen Schale an der negativen Elektrod
lium, nicht Wasserstoff ausgeschieden, während in einem gesc
Apparat Wasserdampf, Wasserstoff und Sauerstoff auftreten. Dan
die Elektrolyse nach der Atomformel $K + OH$ vor sich; das W
der Wasserstoff entständen secundär durch Umsetzung von 2
in O und H_2O. Eine Wiederholung dieser Versuche unter ve
Bedingungen wäre wohl wünschenswerth.

Geschmolzenes Natron verhält sich ebenso.

Schwefelsaures Natron giebt entsprechend an der n
Elektrode Natrium, welches sich mit dem Platin der Elektrode v

Chlorsaures Kali giebt an der positiven Elektrode ein
von Chlor und Sauerstoff, von denen letzterer ozonartig riecht
Wasser Nebel bildet [3]).

581 Die Elektrolyse geschmolzener Salze ist namentlich zur Da
schwer reducirbarer Metalle angewandt worden.

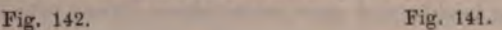
Um auf diese Art Magnesium zu gewinnen, schmilzt ma
magnesium in einem durch eine Porcellanwand fast bis auf d
in zwei Abtheilungen getheilten Porcellantiegel [4]) (Fig. 141).
gel ist mit einem doppelt durchbohrten Porcellandeckel bedeck
dessen Löcher Elektroden aus Bunsen'scher Kohle in di
lungen hineingehen. Man verbindet sie mit den Polen einer S
etwa 10 Bunsen'schen Elementen. Das abgeschiedene M
ist leichter als die geschmolzene Salzmasse und würde an ih
fläche verbrennen. Man giebt deshalb der einen Seite der n

---

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. 72, p. 481, 1847*. — [2]) Janeczek, C
8 [2], p. 1018, 1875*. — [3]) Brester, Archives Néerlandaises de
exactes 1866, 1, p. 296*; Archives Nouv. Sér. 28, p. 62, 1867*. — [4])
Ann. d. Chem. u. Pharm. 82, p. 137, 1852*.

Elektrode eine etwas concave Form und schneidet auf dieser Seite sägeförmige Einschnitte ein, in welchen sich das Metall ansetzt.

Das Magnesium lässt sich ferner sehr bequem in kleineren Mengen darstellen, wenn man in das Rohr einer irdenen Pfeife, Fig. 142, einen Eisendraht einschiebt, so dass er noch 1 bis 2 Linien in den Kopf derselben hineinragt. Man schmilzt in dem Kopfe ein Gemenge von gleichen Gewichten Chlorkalium und Chlormagnesium und senkt in dasselbe


Fig. 142. Fig. 141.



ein Stück Bunsen'scher Kohle, welche mit dem positiven Pol der Säule verbunden ist, während der Eisendraht als negative Elektrode dient. Das sich an letzterem bildende Magnesium ist schwerer als die geschmolzene Salzmasse und setzt sich daher in dem unteren Theile des Pfeifenkopfes ab.

Lithium lässt sich leicht aus Chlorlithium, welches über der Weingeistflamme in einem dickwandigen Porcellantiegel geschmolzen ist, zwischen einem stecknadeldicken Eisendraht als negativer und einer spitzen Gaskohle als positiver Elektrode elektrolytisch abscheiden. Der am Drahte sich absetzende Regulus wird mit einem vertieften Spatel herausgehoben, so dass er mit geschmolzenem Chlorlithium überzogen bleibt. Der Spatel wird in Steinöl abgekühlt, und das Metall mit einem Messer abgelöst [1]).

Nach Hiller [2]) lässt man den Eisendraht zweckmässig durch den Stiel einer Thonpfeife bis in den Kopf derselben eintreten und senkt letzteren mit seiner Oeffnung in das geschmolzene Gemisch von Chlorlithium mit etwas Salmiak ein. Der Stiel der Pfeife wird durch einen Kautschukschlauch, durch dessen Wand der Eisendraht geführt wird, mit einer Glasröhre verbunden, durch welche Wasserstoff in die Pfeife ge-

---

[1]) Bunsen (mit Matthiessen), Ann. d. Chem. u. Pharm. 94, p. 107, 1855*; Chem. Centralblatt 1855, p. 362*. — [2]) Hiller, Lehrb... p. 423*; Otto's Chemie, 4. Aufl., 2, p. 383, 494*; Matthi... prakt. Chemie 67, p. 494*.

leitet wird. Die Leitung wird darauf durch einen Quetschhahn geschlossen. Das bei der Elektrolyse gebildete Metall steigt in den mit Wasserstoff erfüllten Raum des Pfeifenkopfs und kann längere Zeit (eine Stunde) nach dem Erkalten und Zerschlagen des Pfeifenkopfes herausgenommen werden.

Aehnlich lassen sich Calcium, Strontium und Baryum reduciren.

Calcium, Kalium, Natrium[1]) verbrennen bei Anwendung der obigen Methode leicht, und man muss einen Strom von sehr grosser Dichtigkeit anwenden, um sie zu erhalten. Deshalb schmilzt man die Chlormetalle in einem Porcellantiegel und stellt einer recht grossen positiven Elektrode von Kohle, einer Kohlenplatte, einen nur etwa 2 Linien tief in die Masse eintauchenden Klaviersaitendraht oder ein zugespitztes Graphitstäbchen [aus einem Bleistift[2])] als negative Elektrode gegenüber. Alle drei Minuten schlägt man in einer Reibschale von letzterem die gebildeten Metallkügelchen ab. — Für die Darstellung von Kalium bedient man sich hierbei am besten des Cyankaliums und einer Säule von 3 bis 4 Bunsen'schen Elementen[3]).

Zur Darstellung von Calcium verwendet man ein geschmolzenes Gemisch von 2 Aeq. Chlorcalcium, 1 Aeq. Chlorstrontium und Salmiak, welcher letztere beim Schmelzen verdampft. Aus einem Gemisch von 1 Aeq. Chlorcalcium mit 1 Aeq. Chlorkalium oder 2 Aeq. Chlornatrium, welches man mit Salmiak zusammenschmilzt, erhält man nur Kügelchen von Kalium oder Natrium, so dass diese das Calcium nicht aus seinen Verbindungen reduciren. Erhitzt man bei der Operation den Tiegel nur so stark, dass auf der Oberfläche des Gemisches eine feste Kruste bleibt, so sammeln sich unter derselben reichliche Mengen Metall.

Strontium wird ganz analog aus einem Gemisch von Chlorstrontium und Salmiak dargestellt.

Zur Reduction von Cer, Lanthan, Didym[4]) werden die mit Salmiak abgedampften und bis zur Verflüchtigung des grössten Theils desselben geglühten Chloride in eine Thonzelle (von 9 cm Höhe, 2 bis 2,6 cm Durchmesser) gebracht, in welche als negative Elektrode ein etwa 15 mm langer, haarfeiner, um einen dickeren Eisendraht geschlungener Eisendraht hineinragt. Der dickere, etwa zu $^2/_3$ in die Zelle gesenkte Draht ist mit einem Thonpfeifenstiel überzogen. Die Thonzelle wird in einen circa 100 ccm fassenden, ausserhalb derselben mit einem Gemisch von gleichen Aequivalenten Chlorkalium und Chlornatrium gefüllten hessischen Tiegel gesetzt, in dem als positive Elektrode ein Eisenblechcylinder mit einem aus demselben Blech geschnittenen aus dem Tiegel herausragenden Blechstreifen steht.

---

[1]) Matthiessen, Ann. d. Chem. u. Pharm. 93, p. 277, 1855*; Chem. J. Ser. 8, p. 107*. — [2]) Böttger, siehe Linnemann, Erdmann's J. f. prakt. Chem. 74, p. 185, 1858*. — [3]) Linnemann, J. f. prakt. Chem. 73, p. 415, 1858*. — [4]) Bunsen, Pogg. Ann. 155, p. 633, 1875*.





Die Chloride im Thoncylinder werden mit Salmiak bedeckt und die ɔeratur so regulirt, dass sie unten breiig, oben flüssig sind. Der n wird von vier grösseren Bunsen'schen Elementen geliefert.

Ein in einem Tiegel geschmolzenes Gemenge von Fluorcer und rkalium giebt bei der Elektrolyse in einem Porcellantiegel ein Ge- ;e (Verbindung?) von Cer und Silicium, indem sich aus der Tie- asse Kieselsäure auflöst.

Kieselfluorkalium liefert bei der Elektrolyse secundär durch Kalium reducirtes amorphes Silicium [1]).

Bei der Zersetzung von geschmolzenem Borax erhält man an der iven Elektrode Sauerstoff, an der negativen Kügelchen von Natrium, ıe verbrennen, und secundär reducirtes Bor. — Ebenso reducirt sich Radical der Säure anderer geschmolzener alkalischer Salze secundär er negativen Elektrode [2]).

Kieselsäure, pulverförmig in einem Platintiegel erhitzt, zeigt Einwirkung des Stromes ein Verpuffen, und der Boden des Tiegels, her als negative Elektrode dient, wird durchbohrt, vermuthlich durch ıng von Silicium.

Trockenes Antimonoxyd und Antimonoxychlorid zersetzen sich :, wohl aber Zinkoxyd (bei starker Hitze) und Schwefelanti- ı (unter Absatz von Schwefel an der positiven Elektrode); Real- nur bei Anwendung von 260 Elementen; die Producte Schwefel und n verbrennen [3]).

Dass Legirungen und Amalgame nicht durch den Strom zersetzt .en, haben wir schon Thl. I, §. 490 erwähnt [4]).

Von besonderem Interesse sind die Resultate der Elektrolyse, wenn 582 ·lbe Metall verschiedene Salzreihen bildet, oder die Salze nach der ıischen Formel nicht aus gleichen Aequivalentmengen der Bestand- e bestehen, oder die Säure mehrere Reihen verschieden basischer : liefern kann.

So hat schon Faraday [5]) beobachtet, dass geschmolzenes zweifach ıures Natron leitet und an beiden Polen bei der Elektrolyse Gas t. Freilich könnte man auch annehmen, dass das geschmolzene Salz ein Gemenge von Borsäure und einfach borsaurem Natron wäre.

Einige weitere Angaben sind hierüber namentlich von Buff [6]) ge- ıt worden.

Kupferchlorür wurde in einem U-Rohr geschmolzen und zersetzt, ·i als positive Elektrode ein bis auf sein unteres Ende mit einer

---

) Ullik, Wien. Ber. 52, p. 115*; Chem. Centralb. 1865, p. 1045*. — ɜrardin, Compt. rend. 53, p. 727, 1861*. — [3]) Tichanowitsch und schin, Chem. Centralbl. 1861, Nr. 38, p. 613*; Bullet. de St. Petersbourg 80*. — [4]) Die gegentheiligen Angaben von Gerardin (l. c.) sind danach :htig. — [5]) Faraday, Exp. Res. Ser. 7, §. 700, 1834*. — [6]) Buff, Ar- Chem. und Pharm. 110, p. 267, 1859*.

Glasröhre umgebener Kupferdraht diente. Derselbe hatte 0,312 g an Gewicht verloren, während aus einer in den Stromkreis eingefügten Kupfervitriollösung gleichzeitig 0,155 g Kupfer ausgeschieden waren. Auf 1 Aeq. Kupfer in letzterer waren daher 2 Aeq. Kupfer von der negativen Elektrode im geschmolzenen Chlorür gelöst, also 1 Aeq. Chlor aus demselben daran abgeschieden. Das Salz verhält sich also wie eine aus gleichen Aequivalenten Chlor und Kupfer bestehende Verbindung; nur muss dem Kupfer in diesem Falle ein doppelt so grosses Aequivalentgewicht cu = 63 beigelegt werden, als in den Oxydsalzen (vergl. §. 578).

Aluminiumchlorid, in einem U-förmigen Rohre geschmolzen, liefert an der negativen Elektrode Aluminium, so dass es direct zersetzt wird. Der Vorgang dabei ergiebt sich aus der Elektrolyse des gelösten Salzes.

Chloraluminium, gemengt mit Chlornatrium[2]) in einem Porcellantiegel geschmolzen, welcher in einem irdenen Tiegel bis zum Schmelzen des Salzes erhitzt wird und eine negative Elektrode von Platinblech, eine positive, in einem Thoncylinder befindliche Elektrode von Kohle enthält, zersetzt sich nach Deville[3]) in der Weise, dass sich an der negativen Elektrode Aluminium und Kochsalz absetzen. Am positiven Pol erscheinen Chlor und Dämpfe von Chloraluminium, die man durch Zusatz von Salz verhindert. Das Aluminium scheint demnach ein secundäres Product zu sein, hervorgebracht durch die reducirende Wirkung des Natriums. Das Salz scheint sich also ähnlich wie z. B. Natriumgoldchlorid in Lösung (s. w. u.) nach der Aequivalentformel $Na + (Al_2Cl_3 + Cl)$ zuerst direct zu zersetzen in Natrium, welches sich an der negativen, und Aluminiumchlorid und Chlor, die sich an der positiven Elektrode abscheiden[4]).

Von besonderem Interesse ist die Elektrolyse der Molybdänsäure, welche, über Kohlenfeuer in einem U-Rohr geschmolzen, leitet[5]). Nach dem Elektrolysiren giebt dieselbe nach Buff einen fast schwarzen Rückstand mit glänzenden Krystallen, der sehr gut leitet, beim Anlegen der Poldrähte sich an der Berührungsstelle entzündet und blau wird. Er enthält die Verbindung $MO_2 + 2MO_3$, so dass Molybdänsäure möglicher Weise in MO_2 und O zerfällt.

Vanadinsäure scheint sich ebenso zu verhalten.

Wasserfreie Chromsäure leitet nach Hittorf (l. c.) nicht. Die von Buff beobachtete Elektrolyse beruht auf einem Wassergehalt.

Zweifach chromsaures Kali zerfällt, wie die Elektrolyse der wässerigen Lösung zeigt, in 1 Aeq. K an der negativen und 1 Aeq. $2CrO_3 + O$ an der positiven Elektrode; [nach der Atomformel $\frac{1}{2}(K_2Cr_2O_7) = K + (CrO_3 + \frac{1}{2}O)$]. Die von Buff (l. c.) beobachtete Bildung von

---

1) Bunsen, Pogg. Ann. 92, p. 648, 1854*. — 2) Deville, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 43, p. 29, 1855*. — 3) Vergl. Hittorf, Pogg. Ann. 106, p. 1859*; Wied. Ann. 4, p. 403, 1878*. — 4) Buff, l. c.; auch nach Hittorf,




Chromoxydkrystallen an der negativen Elektrode und von CrO_2 in der umgebenden Salzmasse, beruht auf secundären Einwirkungen. Die älteren Annahmen von Buff und Geuther[1]), dass das chromsaure Kali in neutrales chromsaures Kali und Chromsäure zerfalle, von denen letztere durch den Strom in Chromoxyd resp. CrO_2 und Sauerstoff zerlegt würde, sind also nicht aufrecht zu erhalten.

III. Elektrolyse der wässerigen Lösungen der Elektrolyte.

Wir haben schon §. 558 angeführt, dass die wässerigen Lösungen der Elektrolyte, z. B. der Haloïd- und Sauerstoffsalze, sich gegen den galvanischen Strom verhalten, wie wenn in ihnen nur das gelöste Salz zersetzt würde. 583

Früher indess ist eine andere Annahme gemacht worden. Wir haben §. 558 erwähnt, dass bei der Elektrolyse der Alkalisalze, z. B. des schwefelsauren Natrons, Wasserstoff an der negativen, Sauerstoff an der positiven Elektrode entweicht. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass auch in anderen Fällen, bei der Elektrolyse der Salze des Kupfers, Bleis, Silbers, das Auftreten der Metalle secundär durch die Zersetzung des Wassers bedingt wäre, indem der an der negativen Elektrode abgeschiedene Wasserstoff im Entstehungsmoment secundär eine äquivalente Menge Metall reducirte. Dieser Process sollte also ganz analog dem Oxydationsprocess sein, welcher zuweilen an der positiven Elektrode durch den daselbst auftretenden Sauerstoff, z. B. bei der Bildung von Bleisuperoxyd in Bleisalzen u. s. f., hervorgerufen ist. In dieser Art sah auch Faraday[2]) die elektrolytischen Vorgänge bei der Zersetzung der Metallsalze an.

Man hat den Einfluss dieser vermeintlichen primären Wasserzersetzung auf die elektrolytischen Vorgänge in den Salzlösungen in verschiedener Weise aufgefasst. 584

Nach einer älteren Ansicht sollte das Wasser allein primär in den Lösungen zersetzt werden und der aus demselben abgeschiedene Wasserstoff aus den Salzen in den Lösungen das Metall reduciren, so also z. B. bei der Elektrolyse der Kupfervitriollösung das Kupfer.

Schon Hisinger und Berzelius[3]) haben es als sehr unwahrscheinlich angesehen, dass der Wasserstoff auch Zink und Eisen in dieser Art

---

1) Geuther, Ann. d. Chem. u. Pharm. 99, p. 314, 1856*. — 2) Faraday, Exp. Res. Ser. 7, p. 742, 1834 u. f.* — 3) Hisinger und Berzelius, Gehlen's N. Journ. 1, p. 147, 1803*.

reduciren könnte. Sodann müsste auf jedes Aequivalent Metall auch an der negativen Elektrode 1 Aeq. Säure auftreten. Wenn auch Smee[1]) bei der Elektrolyse von Kupfervitriol zwischen Kupferelektroden, bei welcher die negative Elektrode sich über der positiven in einem hohen Glase befand, aus dem allmählichen Auftreten von Wasserstoff und schwammigem Kupfer an jener Elektrode einen Beweis für eine solche Abscheidung von Säure finden wollte, so ist dieselbe doch auf anderen Ursachen begründet, indem sich daselbst durch die Elektrolyse die Lösung verdünnt (s. w. u.). Verhindert man, indem man z. B. die negative Elektrode unterhalb der positiven anbringt, die Bildung von sehr verdünnter Lösung und Wasser an ihr, so findet diese Abscheidung von Wasserstoff nie statt.

Auch die Elektrolyse einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zwischen Platinelektroden entscheidet nach Hittorf[2]) gegen diese Annahme. Wird gleichzeitig mit derselben ein Voltameter in den Stromkreis eingeschaltet, so erscheint, während in letzterem 1 Aeq. Wasser zersetzt wird, an der negativen Elektrode zugleich Eisen und Eisenoxydul, und Wasserstoff entweicht. Bestimmt man indess die Gesammtmenge des neben unverändertem Salz daselbst sich vorfindenden Eisens, sei es als Metall, sei es als Eisenoxydul, so beträgt diese nach der Elektrolyse genau ein Aequivalent. Würde der Wasserstoff das Eisen secundär reducirt haben, so hätte die gefundene Eisenmenge kleiner sein müssen, indem der frei entweichende Theil des Wasserstoffs keine Reductionswirkungen ausüben konnte.

Eine zweite Annahme war die, dass gleichzeitig äquivalente Mengen des Salzes und Wassers zersetzt würden. Bei der Elektrolyse der Lösung des schwefelsauren Kupferoxydes sollte sich also

	aus dem Wasser	aus dem Salze
an der positiven Elektrode . .	1 Aeq. O	1 Aeq. SO_3
an der negativen Elektrode .	1 Aeq. H	1 Aeq. CuO

ausscheiden. Die an der positiven Elektrode gebildeten Stoffe würden beide erscheinen; an der negativen reducirte secundär der Wasserstoff das Kupferoxyd unter Bildung von Wasser zu metallischem Kupfer, welches sich auf der Elektrode ausschiede. Bei der Elektrolyse der Alkalisalze, wo die abgeschiedenen Alkalien durch Wasserstoff nicht so leicht reducirbar sind, erscheinen nach dieser Annahme die primären Producte der Elektrolyse, Alkali und Wasserstoff, ungeändert an der negativen Elektrode.

Nach dieser Ansicht würde aber in einer dem Strome ausgesetzten Salzlösung gleichzeitig 1 Aeq. Salz und 1 Aeq. Wasser zersetzt werden, während zugleich in einem in den Stromkreis eingefügten Zersetzungsapparat mit geschmolzenem Chlorblei nur 1 Aeq. zersetzt wü In beiden Fällen wären also die Wirkungen nicht gleichwerthig. A

---

[1]) Smee, Phil. Mag. [3] 25, p. 438, 1844*; Pogg. Ann. 65, p. 473*.
[2]) Hittorf, Pogg. Ann. 89, p. 209, 1853*.



e es sehr unwahrscheinlich, dass in verschieden concentrirten Lösun- sich der Strom stets genau in zwei gleiche Hälften theilte, von denen eine das Wasser, die andere das Salz zersetzte.

Hiernach ist man zu der Annahme berechtigt, dass nur das Salz in Lösung zersetzt wird und das Metall desselben sich direct ausscheidet. bleibt unverändert, wenn es für sich das Wasser nicht zersetzen und dabei unter Abscheidung von Wasserstoff mit dem Sauerstoff dessel- verbinden und sich auch nicht mit dem elektrolysirten Salze zu einer leren Stufe verbinden kann, wie bei der Elektrolyse einzelner Gold-, er- und Kupfersalze. Im gegentheiligen Falle verbindet sich das all secundär mit einem Theile des gelösten Salzes (wie bei der Elek- yse vom Kupferchlorid Kupferchlorür gebildet wird), oder es wirkt das Wasser zersetzend ein und scheidet unter Bildung einer äqui- nten Menge Metalloxyd Wasserstoff ab (bei der Elektrolyse der alisalze). 585

Hiermit stimmt die Erfahrung, dass reines Wasser ein äusserst echter Leiter der Elektricität ist. Wird demselben ein Salz beige- gt, und ginge der Strom abwechselnd durch die Salz- und Wasser- chen, so würde die Leitungsfähigkeit fast ebenso gering sein müssen, bei reinem Wasser. Wir haben aber gefunden, dass die Leitungsfähig- des Wassers durch Zusatz von Salzen in hohem Grade wächst, und r zuerst proportional dem Salzgehalt, und dann bei weiterem Zusatz samer, so dass also hier nur allein das dem Wasser beigemengte leitet, die Stromestheile, welche das Wasser durchfliessen, aber erst unbedeutend sind.

Wir wollen für eine Reihe von gelösten Salzen die Ionen und die ntlichsten secundären Einwirkungen derselben angeben.

Oft treten dabei sehr viele störende Einflüsse zu dem einfachen trolytischen Vorgange hinzu, die wohl zu beachten sind. Häufig z. B. die Salze in ihren Lösungen nicht mehr als solche vorhanden, lern zersetzt, und die Elektrolyse geschieht ganz anders, als sie in für sich geschmolzenen Salze stattfinden würde.

Leiten die Lösungen der Salze schlecht, so darf man nicht, wie es geschehen ist, die Leitungsfähigkeit der Lösung durch Zusatz einer re verbessern, da dann die letztere zersetzt wird, und durch secun- e Einwirkung ihrer Ionen auf die Bestandtheile des gelösten Körpers Producte an den Elektroden bedingt sind.

Wir beginnen mit den Elektrolysen der Verbindungen, welche aus 586
chen chemischen Aequivalenten der mit einander verbundenen Stoffe tehen [1]).

---

[1]) Die Anwendung der primären und secundären elektrolytischen Processe technische Zwecke, zur Darstellung von galvanoplastischen Niederschläge

Wir bezeichnen immer die Mengen der abgeschiedenen
wir annehmen, dass in einem gleichzeitig in den Stromkrei
Voltameter 1 Aeq. Wasserstoff entwickelt worden sei.

Eins der einfachsten Beispiele der Zersetzung bietet di
der wässerigen Lösung des Chlorzinks. Wird dieselbe z
tinelektroden zersetzt, so scheidet sich an der positiven Elek
Chlor ab, von dem ein kleiner Theil sich mit dem Platin d
zu Chlorplatin verbindet; an der negativen Elektrode ersch
cher Zeit 1 Aeq. metallisches Zink.

Eine Lösung von Chlorblei verhält sich analog.

Chlorwasserstoffsäure entwickelt zwischen Platin-
elektroden an der negativen Elektrode 1 Aeq. Wasserstoff, a
tiven 1 Aeq. Chlor, nachdem sich die Lösung mit den Gas
hat. — Ist die Lösung stark verdünnt, so treten secundäre
gen zu diesem einfachen Vorgange hinzu. Neben dem Chlo
sich an der positiven Elektrode auch Sauerstoff, welcher durc
sche Einwirkung des Chlors im Entstehungsmoment auf d
wasser gebildet ist. Die Gesammtmenge des Sauerstoffs un
sammen entspricht einem Aequivalent. Nach Bunsen[1]
secundären Processe ein, wenn der Salzsäuregehalt im Wa
als 23 Proc. beträgt. Jedoch hängt dies auch von der Str
keit ab.

Jodwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäu
ten sich ebenso[3]).

Aus einer wässerigen Lösung von schwefelsauren
oxyd scheidet sich bei der Elektrolyse zwischen Platinelektr
positiven Elektrode 1 Aeq. Schwefelsäure und 1 Aeq. Sauers
negativen 1 Aeq. Kupfer aus. Dieses galvanisch ausgeschie
überzieht, wenn es durch einen Strom von geringer Dichti
schieden wird, die Platinelektrode mit einer dichten Schi
sich genau in alle Unebenheiten derselben einlegt. Mit geh
sicht lässt sich der Ueberzug von der Elektrode trennen und
einen getreuen Abdruck ihrer Oberfläche (vergleiche §. 570)
Platins kann man beliebige andere Körper, deren Oberfläche
leitet, als negative Elektrode verwenden, so z. B. Abgüsse v
Gegenstände in leichtflüssigem Metallgemisch, in Gyps, de
Lösung von salpetersaurem Silberoxyd getränkt und dann i
wasserstoffgas gehalten wird, wobei er sich mit gutleitenden
silber bedeckt, oder in Stearin oder in erweichter Guttaper

---

und Ueberzügen, ebenso für die Zwecke der chemischen Analyse
halb des Bereiches dieses Werkes.

[1]) Bunsen, Pogg. Ann. 100, p. 64, 1854*. — [2]) Faraday, Ex
§. 767 u. 771, 1834*. — [3]) Bromjod, welches nach de la Rive (A
et de Phys. 35, p. 163, 1827*; Pogg. Ann. 10, p. 311*) elektrolysirt
ist ein Nichtleiter, cfr. Hittorf, Wied. Ann. 4, p. 374, 1878*.

achher mit einem leitenden Ueberzug von feingepulvertem Graphit it. Auf allen diesen Körpern kann man so das Kupfer niederen und sie in Kupfer abformen. Das Nähere über das hierbei zu htende Verfahren gehört in das technische Kapitel der Galvano-.

Vie genau hierbei das Kupfer die Formen wiedergiebt, erkennt man , dass man bei Anwendung eines auf einer Silberplatte gebildeten rreotypbildes, dessen Hinterseite man mit einem isolirenden Lack cht, als negativer Elektrode, eine treue Copie desselben in Kupfer Nur muss man eine Lösung von reinem schwefelsaurem Kupfern destillirtem Wasser und Ströme von recht geringer Dichtigkeit den.

ei Strömen von grösserer Dichtigkeit scheidet sich das Kupfer in llinischen, körnigen und knolligen Massen an der negativen Elekab.

ei langer Fortsetzung der Elektrolyse und namentlich bei sehr nten Kupferlösungen wird neben dem Kupfersalz auch (schwefel-Wasser zersetzt, indem die an der positiven Elektrode abgene Säure bis zur negativen diffundirt, und es erscheint an der ven Elektrode ein schwarzbrauner Niederschlag von Kupferhydrür, im Unterbrechen des Stromes Wasserstoff entweichen lässt (siehe).

anz wie bei der Lösung des schwefelsauren Kupferoxyds scheidet us der Lösung des salpetersauren Kupferoxyds einer-Aeq. Kupfer, andererseits 1 Aeq. Salpetersäure und 1 Aeq. Sauerb.

ie Lösungen von schwefelsaurem und salpetersaurem oxyd und Cadmiumoxyd geben entsprechend an der negativen ode 1 Aeq. pulverförmiges metallisches Zink oder Cadmium, bei heren Strömen auch fester an einander haftende Massen derselben e, an der positiven 1 Aeq. Säure und 1 Aeq. Sauerstoff.

chon bei diesen einfachen elektrolytischen Vorgängen treten indess 587
undäre Erscheinungen auf, indem z. B. die an der positi-Elektrode abgeschiedenen Stoffe chemisch auf dieselbe rken.

Vendet man bei der Elektrolyse der Kupfersalze eine positive Elekvon Kupfer an, so verbindet sich das daselbst ausgeschiedene O_4 mit derselben zu schwefelsaurem Kupferoxyd, während an der ven Elektrode 1 Aeq. Kupfer niedergeschlagen wird.

Nur wenn die Dichtigkeit des Stromes sehr bedeutend ist, also die e Elektrode klein, die Stromintensität gross ist, vermag sich das selben erscheinende Ion SO_4 in der Zeit seines Erscheinens nicht ndig mit Kupfer zu sättigen. Dann ist die an der positiven Elek-

trode gelöste Kupfermenge kleiner, als die an der negativen niedergeschlagene[1]), und die Lösung wird an ersterer unter entwickelung sauer.

Giebt man bei der Zersetzung von Lösungen von schw Kupferoxyd der negativen Elektrode eine **sehr grosse** Ober findet auf derselben ein geringerer Absatz von Kupfer statt, als kleinen Elektrode[2]). Dies beruht auf einer Auflösung von der Lösung unter Bildung von Oxydulsalz, wenn das Kupfer ger Dichtigkeit an der Elektrode erscheint. Bei vollkommen Lösungen, die z. B. längere Zeit mit Kupferoxyd digerirt und s trirt sind, dass sich während der Elektrolyse keine freie Säu zeigt sich nach Dupré[3]) diese Anomalie nicht. — In ähnlich löst auch Lösung von Kupfervitriol langsam schon bei gew Temperatur geringe Kupfermengen auf. Es ist daher durch Grund vorhanden, obige Erscheinung auf eine besondere m Leitung des Stromes durch die Lösung zurückzuführen. — In Lösungen löst sich relativ viel Kupfer, 56 mal mehr in derselben in kalten, so dass bei sehr wenig dichten Strömen aus ersteren Kupfer abgeschieden wird[4]). — Um den hieraus entstehenden quellen bei der Messung der Stromintensität mit Hülfe eines vitriolvoltameters zu entgehen, schlägt Jacobi vor, als M Stromintensität die an der positiven Elektrode gelöste Kupferm verwenden. Da aber auch an dieser secundär Kupfer aufgelös könnte, ist es nach Perrot[5]) zweckmässiger, in dem Voltam gleich grosse Kupferplatten als positive und negative Elektrod wenden, und als Maass der Intensität das Mittel aus dem Gewich der ersteren und dem Gewinn der letzteren zu nehmen. Indess hier in Folge der molecularen Verschiedenheiten zwischen de negativen Elektrode elektrolytisch abgeschiedenen Kupfer und d der positiven Elektrode kleine Fehler unvermeidlich. Bei A des Silbervoltameters dürften dieselben umgangen werden.

Ebenso wie eine positive Kupferelektrode in Kupfervitriol hält sich eine positive Elektrode von Blei in Bleilösungen, vo in Antimonlösungen u. s. f. — In einer Lösung von Chlorzink u felsaurem Zinkoxyd wird bei Anwendung einer positiven Elek Zink nicht ganz die Menge gelöst, welche der an der negat trode ausgeschiedenen Zinkmenge gleich ist, und die Lösun positive Elektrode wird durch Abscheidung von freier Sch sauer[6]).

---

1) Magnus, Pogg. Ann. **102**, p. 48, 1857*. — 2) Jacobi, B Petersbourg **9**, p. 333, 1855*. — 3) Dupré, Archives N. S. **35**, p. 9 4) Gore, Nature **25**, p. 473, 1882*; Beibl. **6**, p. 394*. — 5) Perr rend. **49**, p. 37, 1859*; Archives N. S. **5**, p. 267*, vergleiche auch Go 6) D'Almeida, Décomposition par la Pile. 1856*; Ann. de Chim. [3] **51**, p. 257*.

Hat die positive Elektrode die Form eines dünnen Drahtes und ucht von oben in eine concentrirte Lösung von Kupfervitriol (oder von leichen Theilen Alaun und Kochsalz oder in verdünnte Salpetersäure /20]), so spitzt sie sich beim Durchgang des Stromes zu, indem die tromesdichtigkeit an der Spitze am stärksten ist und sie sich dort am chnellsten löst. Diese Erscheinung benutzte Cauderay[1]), um ganze Bündel mit einander verbundener Stahl- und Messingnadeln zugleich zuuspitzen.

Auch auf das in der Lösung befindliche Salz wirkt häufig 588
as eine oder andere der abgeschiedenen Ionen ein; so zuächst die abgeschiedenen Metalle.

Bei der Elektrolyse von Kupferchlorid zwischen Platinelektroen scheidet sich an der positiven Elektrode regelrecht 1 Aeq. Chlor ab; der negativen Elektrode verbindet sich indess das ausgeschiedene ne Aequivalent Kupfer zum Theil mit dem Kupferchlorid zu einem aunrothen Gemenge von Kupferchlorür und Kupfer. Mit der Abnahme r Dichtigkeit des Stromes und Zunahme der Concentration der Lösung mmt die Menge des gebildeten Chlorürs zu und die des freien Kupfers . — Diese Erscheinung beobachtete Jonas[2]), als er ein Gemenge von upfervitriol und Kupferchlorid zwischen Kupferelektroden zersetzte.

Essigsaures Kupferoxyd giebt nach dem Verfasser[3]) an der gativen Platinelektrode kein reines Kupfer, sondern dasselbe vereint h mit dem Kupferoxyd des Salzes zu einem spröden, dichten, braunhwarzen Ueberzuge von Kupfer, gemengt mit Kupferoxyd oder vernden mit demselben zu Oxydul, dessen Zusammensetzung mit der romesdichtigkeit und Concentration der Lösung wechselt.

So besteht er bei einem Gehalt der Lösung an Salz von:

3,83	Proc. aus	3,17 Gewthln.	Kupfer	+ 1,00	Gewthln. Kupferoxyd,
2,85	„	„	„	+ 0,98	„
1,92	„	„	„	+ 0,61	„
0,96	„	„	„	+ 0,46	„

ährend aus einer gleichzeitig in den Stromkreis eingeschalteten Lösung on Kupfervitriol 3,17 Theile Kupfer abgeschieden werden.

In allen Fällen entspricht also der Gehalt des Niederschlages an netallischem Kupfer genau der durch das elektrolytische Gesetz geforderten Menge, und die hinzukommenden Mengen Kupferoxyd sind demselben nur durch eine secundäre, von der Elektrolyse selbst unabhängige Reaction beigemengt.

---

1) Cauderay, Gazette de Lausanne, 20. Aug. 1864; Dingl. J. 1.. 1864; 175, p. 134; 178, p. 204, 1865*. — 2) Jonas, Pogg. Ann 1843*. — 3) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 99, p. 193, 1856*; p. 82, 1879*.

Schützenberger[1]) glaubt diese Niederschläge als ein allotrope Modification des Kupfers ansehen zu sollen.

Eine Lösung von arsensaurem Kali setzt in ähnliche die reducirende Wirkung des an der negativen Elektrode abg Kaliums auf das Salz an derselben metallisches Arsen ab.

Eine Lösung von molybdänsaurem Ammon gieb reducirende Wirkung des an der negativen Elektrode abg Wasserstoffs ebenso metallisches Molybdän[2]).

589 Der an der positiven Elektrode frei werdende S wirkt ebenfalls oft auf das gelöste Salz oxydirend, activen Zustand als Ozon auftritt. Einige Beispiele hierzu gende Elektrolysen:

Lösungen von essigsaurem und salpetersaurem setzen zunächst regelrecht an der negativen Elektrode 1 A welches sich in dünnen Blättern zu baumförmigen Krystallgru sogenannten Saturnsbaum, an einander legt, die sich allmähli positiven Pol ausbreiten.

Diese Elektrolyse lässt sich sehr gut in dem Apparate, zeigen, in dessen beide Hälften man zwei Platindrähte als senkt. Man kann noch besser dabei die mittlere Glasscheide lassen, die negative Platindrahtelektrode in der Mitte einsenke positive aus einem dieselbe umgebenden Uförmigen Platindra Fig. 143. Der Saturnsbaum wächst dann von ersterer aus all

Selbst wenn man die Flüssigkeit zwischen den Elektro eine Blase in zwei Abtheilungen getheilt hat, geht die Veget Bleies hindurch[3]).

Die an der negativen Elektrode abgeschiedenen Bleiblätt ben sich zuweilen nach mehrstündigem Hindurchleiten de kupferroth, sowohl in heissen wie in k sauren wie in neutralen Lösungen, b und schwachen Strömen, ohne dass j ganze abgeschiedene Bleimasse roth w genaueren Bedingungen der Erschein noch nicht festzustellen. Auch beim mit Wasser und Alkohol und beim Tr der Luft bewahren die Bleiblätter ihr farbe und ihren Glanz. In luftfreiem stoffgas bleiben sie bis über 200° u

Fig. 143.



[1]) Vergl. Schützenberger, Compt. rend. 86, p. 1265, 1397, 1 2, p. 714*; dagegen G. Wiedemann, Wied. Ann. 6, p. 81, 1879* und Schützenberger, Bullet. de la Soc. Chim. 31, p. 291*; Beibl. 1879*. — [2]) Gahn, Gilb. Ann. 14, p. 235, 1803*. — [3]) Bischof ting, Gilb. Ann. 74, p. 424, 1822*.

Eisenchloridlösung werden sie bleigrau. Die Blätter sind vielleicht e allotrope Modification des Bleis, vielleicht auch ein Wasser-ffblei[1]).

Der an der positiven Elektrode auftretende Sauerstoff verbindet h mit dem Bleioxyd der Lösung zu Bleisuperoxyd, welches sich schwarzen, glänzenden Blättchen absondert.

Bei Strömen von geringer Dichtigkeit ist die Menge des Superoxydes r des Bleis am negativen Pol völlig äquivalent; bei Strömen von össerer Dichtigkeit ist sie kleiner und es entweicht dafür Sauerstoff[2]).

Eine Lösung von Bleioxyd in Kali, in welcher das Bleioxyd e Rolle der Säure spielt, und die deshalb an der negativen Elektrode Aeq. Kalium (welches secundär 1 Aeq. Blei reducirt), an der posi-ren 1 Aeq. Bleioxyd und 1 Aeq. Sauerstoff abscheiden würde, setzt an r letzteren einen gelben Absatz ab. Becquerel[3]) erhielt denselben, er eine durch eine poröse Wand geschlossene Röhre, welche die sung enthielt, in ein Gefäss voll Salpetersäure senkte, und letztere t jener Lösung durch einen Platindraht verband. Becquerel hielt n gelben Niederschlag für eine Verbindung von 1 Aeq. Bleisuperoxyd t 1 Aeq. Wasser $= PbO_2, H_2O$.

Als indess Beetz[4]) eine Bleioxydkalilösung zwischen Platinelek-den zersetzte, schied sich auf der positiven Elektrode eine dünne aicht Bleisuperoxyd ab. Bei dichteren Strömen erhielt er ein pulve-es Gemenge von Bleioxydhydrat und Bleisuperoxyd, welches locker der Elektrode schwamm. Entfernte er von Zeit zu Zeit das an der ktrode abgelagerte Superoxyd durch Abschaben, so war der Nieder-lag fast reines Bleioxydhydrat.

Lösungen von Nickel- und Kobaltsalzen setzen nach Fischer[5]) bei grosser Stromdichtigkeit Superoxyde an der positiven Elek-de ab.

Lösungen von Manganoxydulsalzen geben an der positiven Elek-de Mangansuperoxyd.

Lösungen von salpetersaurem Wismuthoxyd geben Wismuth-eroxyd. Wendet man[6]) in einer Lösung von 1 Thl. Kali in 4 bis hln. Wasser als negative Elektrode eine Wismuthplatte an, als posi-eine ihr gegenüberstehende Platinplatte, so bildet bei Anwendung r Säule von zwei Grove'schen Elementen das auf der Wismuth-te gebildete Superoxyd einen feinen Ueberzug, welcher mit wachsen-Dicke glänzende Farben der Newton'schen Reihe: Gelb, Roth,

---

1) Wöhler, Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplementb. 2, p. 135 ... — ie Angabe Matteucci's (Ann. de Chim. et de Phys. 71, ... Menge des Bleisuperoxydes sich zu der des Bleis wie 5 ... sich bei meinen Versuchen nicht bewährt. — 3) Becq... Phys. [3] 8, p. 405, 1843*. — 4) Beetz, Pogg. Ar... ischer, Kastner's Archiv 16, p. 219, 1829*. — 6) ... 74, p. 586, 1843*.

Violett, Blau, Grün, annimmt. Bei weiterem Wachsen der
die Platte wieder farblos, und die zweite Farbenreihe ist ni
zend. Spült man die gefärbte Platte mit Wasser ab und tro
der Luft, so bewahrt sie ihre Farbe. — Die Platte muss b
und arsenfrei sein.

Auch durch Blei- und Mangansuperoxyd [1]) kann man
bungen erzeugen. Dabei ist indess erst die zweite auftrete
reihe schön. Das Nähere gehört in das technische Capitel
chromie.

590 Die Zusammensetzung dieser Superoxyde ist von Wern
nauer ermittelt worden.

Durch schwache Ströme von zwei Daniell'schen Elem
aus einer Lösung von weinsaurem Bleioxyd-Natron mit mögl
überschüssigem Natron Bleisuperoxydhydrat ($Pb\,O_2, H_2\,O$) in
zen Schichten vom specif. Gewicht 9,045 gebildet; aus salp
Bleioxyd ($^1/_8$) bildet sich ein Superoxyd mit weniger Wasse
gen von essigsaurem ($^1/_{24}$) und salpetersaurem Manganoxydul (
bei gleicher Behandlung Mangansuperoxydhydrat, $Mn\,O_2, H_2$
specif. Gew. 2,564 bis 2,596; Lösungen von basisch-salpetersa
muthoxyd (50 Thle.) in weinsaurem Natron (60 Thle.) und N
(40 Thle. Natron in 500 Wasser) geben zuletzt schwarze Schi
Wismuthsuperoxydhydrat, $Bi\,O_2$, $H_2\,O$, vom specif. Gew. 5,571;
von weinsaurem Kobaltoxydul-Kali (durch Kochen von Kobalto
Weinstein unter Zusatz von Natronlauge bis zur Lösung erhalt
Bereitung von 500 ccm der zu elektrolysirenden Flüssigkeit
man 40 g salpetersaures Kobaltoxydul) geben schwarzes Ko
hydrat, $Co_2\,O_3$, $2\,H_2\,O$, vom specif. Gew. 2,483; das analoge
giebt Nickeloxydhydrat, $Ni_2\,O_3$, $2\,H_2\,O$, vom specif. Gewicht 2,

Bei dichteren Strömen enthalten die Niederschläge wenig
stoff; bei allzu dichten Strömen entweicht der Sauerstoff ohn
der Superoxyde, vielleicht auch in Folge der Bildung von W
superoxyd, welches sich bekanntlich mit den Superoxyden zers

591 Eine Lösung von schwefelsaurem und salpetersau
beroxyd scheidet an einer positiven Platinelektrode schwar
superoxyd ab, wobei indess gewöhnlich eine gewisse Menge
entweicht, wenn auch die Dichtigkeit des Stromes sehr klein g
wird. Die Bildung desselben (ebenso wie die des Bleisuper
zuerst von Ritter [4]) beobachtet worden, indem er einen Silb
einem Stück Braunstein zusammen in Wasser eintauchte und bei

---

[1]) Böttger, Pogg. Ann. 50, p. 45, 1840*. — [2]) Wernicke,
141, p. 109, 1870*. — [3]) Auch Luckow, Dingl. J. 178, p. 47, 1865*.
ter, Gilb. Ann. 2, p. 82, 1799*.

lb berührte. Der aus dem Wasser am Silber abgeschiedene Sauerstoff zeugte auf demselben einen schwärzlichen „Kalk". — Das Superoxyd lt mit grosser Kraft geringe Mengen des Salzes, aus dem es dargestellt , fest, welche auch durch anhaltendes Waschen mit Wasser nicht von n getrennt werden können.

Aus sehr concentrirten neutralen Lösungen kann man das an der gativen Elektrode ausgeschiedene metallische Silber bei Anwendung ier positiven Elektrode von Silber in cohärenter Gestalt erhal- n [1]). Fast stets erscheint es indess in feinen dendritischen Krystallen, lche dem Bleibaum ähnliche Verzweigungen, den sogenannten Dianen- um, bilden.

Scheidet man das Silber, wie im Silbervoltameter, durch schwache röme, am besten aus 5- bis 10 procentiger Silberlösung, in einem Platin- gel aus, so setzen sich bei starken elektromotorischen Kräften zunächst Silberkrystalle an den etwas hervorragenderen Stellen des Tiegels, ist in Verticalstreifen an, wo die Stromesdichtigkeit im Maximum ist. i zu starken Strömen, die mehr als 0,28 mg Silber pro Quadratcenti- ter ausscheiden und Lösungen, die mehr als 25 Proc. Silbersalz ent- lten, erfüllt sich der Tiegel ganz mit Silberdendriten [2]).

Ist die Dichtigkeit des Stromes bei der Elektrolyse von Silbersalzen, 592
petersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd, oder Chlorsilberlösung Ammoniak, oder von ungelöstem Chlorsilber, welches mit schwefel- rem Wasser übergossen ist, sehr gross, also die Elektrode klein, und die Lösung sehr verdünnt [3]), so scheidet sich zugleich mit dem Sil- durch die gleichzeitige Zersetzung des (sauer werdenden) Lösungs- ssers noch Wasserstoff ab. (Nach Poggendorff am besten bei An- ndung von zwei Grove'schen Elementen, einer Lösung von salpeter- rem Silberoxyd mit 1 Proc. Salzgehalt und Elektroden von einigen adratzoll Oberfläche.) Hierbei erscheint das Silber in Gestalt eines en schwarzen Niederschlages. Oeffnet man die Kette, ohne die nega- Elektrode zu erschüttern oder zieht letztere aus der Flüssigkeit, so ert sich der Niederschlag; er wird grauweiss und krystallinisch, in- ohne jede bemerkbare Gasentwickelung. Diese Umwandlung geht h sogleich vor sich, sobald der Niederschlag mit sehr verdünnter wefelsäure, Salpetersäure oder Ammoniak in Berührung kommt [4]).

Man hat geglaubt, der schwarze Niederschlag sei ein Hydrür des ers. Diese Ansicht ist durch Poggendorff [5]) widerlegt worden, m er als negative Elektrode Quecksilber anwandte. Sobald der Nieder-

---

[1]) Becquerel u. E. Becquerel, Compt. rend. 55, p. 18, 1862*. — [2]) Kir- , Pogg. Ann. 158, p. 121, 1876*. — [3]) Ritter, Gehlen's Neues J. 3, p. 561, *. — [4]) Ritter, l. c. siehe auch Priestley, Nichols. J. 1, p. 198, 1802; Ann. 12, p. 471*; Brugnatelli, J. de Phys. 62, p. 208; Gilb. Ann. 23, 4, 1806*; Ruhland, Schweigg. J. 15, p. 413*. — [5]) Poggendorff, Po . 75, p. 337, 1848*.

schlag entstand, löste er sich ohne Gasentwickelung in dem Quecksilber. — Er ist demnach eine eigene Modification des Silbers.

Wendet man eine kleine positive und eine grosse negative Elektrode[1]) an, welche sich gerade gegenüber stehen, so ist der Strom in der Mitte der negativen Elektrode, der positiven Elektrode gegenüber, am dichtesten. Dort setzt sich der schwarze Niederschlag ab, während sich ringsumher das Silber in der gewöhnlichen Form von weissen Krystallnadeln ausscheidet.

Man kann das schwarze Silber auch erhalten, wenn man einen Zink- oder Zinnstab in verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd (1 Gewthl. Salz in 12 Gewthln. Wasser) in einem Uhrglase eintaucht[2]). Silber setzt sich auf dem Stabe ab und bildet mit ihm eine Kette, deren Strom die Lösung zersetzt, wodurch stets neues Silber in der schwarzen Modification auf demselben niedergeschlagen wird. Um den Zinkstab bildet sich ein grauer Bart, aus dem weisse Aeste auf der Oberfläche der Flüssigkeit radial gleichsam hinausstrahlen.

593 In noch anderen Fällen wirkt das an der negativen Elektrode abgeschiedene Metall auf das Lösungsmittel, Wasser, ein.

Eine Lösung von Jodkalium giebt an der positiven Elektrode Jod. Setzt man der Lösung ein wenig Stärkekleister zu, so entsteht daselbst eine tiefblaue Färbung. An der negativen Elektrode sollte sich eine dem Jod äquivalente Menge Kalium ausscheiden; doch dieselbe zersetzt das Wasser, und statt eines Aequivalentes Kalium entweicht 1 Aeq. Wasserstoff, während sich 1 Aeq. Kali in der Flüssigkeit löst, wie man durch die Bläuung von rother Lackmustinctur, welche man zu der Flüssigkeit an der negativen Elektrode zugesetzt hat, nachweisen kann.

Ebenso verhalten sich die Chlor-, Brom-, Jodverbindungen des Kaliums und Natriums.

Bei der Elektrolyse einer auf etwa 30° erwärmten ganz concentrirten Lösung von Salmiak scheidet sich am negativen Pol 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Ammoniak ab, am positiven Pol 1 Aeq. Chlor, welches indess beim Freiwerden auf den Salmiak einwirkt und zuerst Stickstoff, nachher Chlorstickstoff bildet, der in Tröpfchen an die Oberfläche der Flüssigkeit steigt. Nimmt man die Elektrolyse unter Anwendung von etwa 4 Bunsen'schen Elementen von 15 cm Höhe in einer Porcellanschale vor, in welche man als Elektroden zwei verticale, etwa 2 cm breite und 1 bis 2 cm tief in die Lösung eintauchende, an Drähte angelöthete Platinbleche einsenkt und bedeckt die Oberfläche der Lösung mit einer

---

[1]) Kastner, Kastner's Archiv 6, p. 446, 1825*. — [2]) Fechner, Pogg. Ann. 47, p. 2, 1839*.

Schicht von Terpentinöl, so explodiren die Tröpfchen Chlorstickstoff, sobald sie an letztere gelangen [1]).

Die Haloidsalze der Erden geben analoge Resultate. — Aus einer Lösung von Chlormagnesium scheidet sich Magnesia am negativen Pol pulverförmig aus, aus Lösungen von Baryt-, Kalk- und Strontiansalzen entstehen daselbst ebenfalls weisse Niederschläge, wenn sie nicht zu verdünnt sind.

Auch die Sauerstoffsalze der Alkalien und Erden verhalten sich ähnlich, wenn nicht noch weitere secundäre Erscheinungen hinzutreten.

Elektrolysirt man z. B. eine mit einem Auszug von rothem Kohl versetzte Lösung von schwefelsaurem Natron oder Kali in einem U förmigen Rohr zwischen Platinelektroden, so entweicht am positiven Pol 1 Aeq. Sauerstoff, und die Lösung färbt sich durch das gleichzeitig abgeschiedene Aequivalent Schwefelsäure hellroth. An der negativen Elektrode entweicht 1 Aeq. Wasserstoff, und die Lösung wird durch das zugleich auftretende 1 Aeq. Alkali grün.

Schüttelt man nach Beendigung der Elektrolyse die Lösung, so dass sich die Flüssigkeiten an beiden Elektroden mischen, so nimmt die Lösung wieder ihre ursprüngliche Farbe an, ein Beweis, dass die an beiden Elektroden ausgeschiedenen Quantitäten Säure und Alkali äquivalent sind. Dies zeigt auch die von Daniell [2]) ausgeführte Analyse der Lösungen an beiden Elektroden.

Wird Gelatine mit Glaubersalzlösung und etwas Lackmustinctur gefärbt, so kann man beim Durchleiten des Stromes mittelst Platinelektroden die Ausbreitung der Ionen an den Elektroden an der Färbung erkennen [3]).

Lösung von kieselsaurem Kali, in einem durch ein poröses Diaphragma getheilten Gefässe elektrolysirt, setzt an der positiven Elektrode glasartige und opalisirende Kieselsäure ab, welche getrocknet Glas ritzt und in kleine Stücke zerfällt. Sie enthält 13,02 Proc. Wasser.

Dieselbe Lösung, mit einer positiven Elektrode von Aluminium zersetzt, giebt an derselben einen glasigen Absatz, der beim Trocknen zerfällt und selbst Quarz ritzt. Er enthält 69,7 Proc. Thonerde, 12,3 Proc. Kieselsäure, 18 Proc. Wasser [4]).

In allen diesen Fällen kann man die Einwirkung des an der negati- 594
ven Elektrode ausgeschiedenen Metalls auf das Wasser zum Theil verhindern, wenn man Ströme von grosser Dichtigkeit anwendet, so dass sich die Metalle in kurzer Zeit in möglichst grosser Menge an einer kleinen

---

[1]) Kolbe, Ann. d. Chem. u. Pharm. 64, p. 237, 1847*. — [2]) Daniell, Phil. Trans. 1839, 1, p. 97*; Pogg. Ann. Ergänzbd. 1, p. 565*. — [3]) Guthrie, Chem. News 37, p. 118, 1879*; Beibl. 3, p. 289*. — [4]) Becquerel, Compt. rend. 53, p. 1196, 1861*.

Stelle ausscheiden und dem Wasser verhältnissmässig wenig Berührungspunkte bieten.

So gelang die Darstellung der Metalle der Alkalien und Erden erst bei Anwendung sehr starker Säulen, wie sie zuerst von Davy [1]) ausgeführt worden ist.

Man schmilzt in einem mit dem positiven Pol einer sehr starken Säule verbundenen Platinlöffel oder Platintiegel kaustisches Kali und taucht in dasselbe einen mit dem negativen Pol verbundenen Platindraht. An demselben erscheinen die Metallkügelchen, welche an der Luft verbrennen. — Davy bediente sich hierzu einer Säule von 100 Plattenpaaren von 6 Zoll im Quadrat Oberfläche, die mit Wasser geladen war, welches $^1/_{40}$ Salzsäure enthielt.

Bei anderen Versuchen, bei denen das Kalium wirklich gewonnen wurde, wurde ein Stück an der Luft feucht gewordenes Kali auf ein als negative Elektrode einer Säule von 250 Elementen dienendes Platinblech gelegt und das Stück Kali mit dem positiven Poldraht berührt. Die am Platinblech erscheinenden Kügelchen von Kalium verbrannten zum Theil, konnten aber auch zum Theil abgenommen werden. — Natrium kann man in gleicher Weise erhalten.

Am besten gelingt die Darstellung der Alkalimetalle in folgender von Seebeck [2]) angegebener Weise: Man gräbt in ein Stück Kali- oder Natronhydrat ein Loch, befeuchtet es schwach und bringt in das Loch Quecksilber. Man legt das Stück auf ein mit dem positiven Pol einer Säule (etwa 4 bis 6 Grove'sche Elemente) verbundenes Platinblech und taucht einen mit dem negativen Pol der Säule verbundenen Platindraht in das Quecksilber. Dann schwillt letzteres zu einer schwammigen Masse von Kalium- oder Natriumamalgam an. Erhitzt man das Amalgam in einer gekrümmten Röhre, Fig. 144, deren Oeffnung in Steinöl taucht, so destillirt das Quecksilber fort, und das Alkalimetall bleibt rein zurück.

Fig. 144.



Zweckmässig übergiesst man hierbei das Amalgam mit Steinöl und destillirt dies zuerst ab, um die Luft aus dem Rohre zu entfernen [3]).

Eine concentrirte Lösung von Chlorrubidium, elektrolysirt zwischen einem Platindraht als positiver und Quecksilber als negativer Elektrode, giebt an letzterer festes, silberweisses, krystallinisches und brüchiges Rubidiumamalgam, welches in Chlorkalium oder Chlorrubidiumlösung gegen Kaliumamalgam sich stark elektropositiv verhält.

---

[1]) Davy, Bakerian Lecture, 19. November 1807*; Phil. Trans. 1808, p. 1*; Gilb. Ann. **30**, p. 369* und **31**, p. 113*. — [2]) Seebeck, Gilb. Ann. **28**, p. 367, 1808*. — [3]) Davy, Phil. Trans. 1809, p. 39*; Gilb. Ann. **32**, p. 378*, und **33**, p. 245*.

Cäsiumamalgam erhält man in analoger Weise silberweiss und körnig krystallinisch aus der Lösung von Cäsiumchlorid nur durch sehr dichte Ströme. Dasselbe ist in Chlorkaliumlösung noch positiver als Rubidiumamalgam[1]).

In ähnlicher Weise kann man aus den Lösungen der betreffenden Chlorüre die teigigen Amalgame von Calcium[2]), Nickel und Kobalt, sowie das krystallinische Amalgam von Mangan, auch die Amalgame von Eisen und Chrom erhalten[3]). 595

Ein Stück Salmiak, in gleicher Weise behandelt wie oben das Kalihydrat, liefert nach Seebeck[4]) eine schwammige Masse von sogenanntem Ammoniumamalgam. Man kann dasselbe auch erhalten, wenn man wässeriges Ammoniak über Quecksilber in ein Reagenzglas giesst, das Quecksilber durch einen bis auf sein unteres Ende mit einer Glasröhre bedeckten Draht mit dem negativen Pole der Säule verbindet, und in das Ammoniak den positiven Leitungsdraht der Säule (von Platin) eintaucht.

Das im Quecksilber sich bildende Amalgam nimmt fast den 5- bis 6 fachen Raum des Quecksilbers ein, zersetzt sich jedoch beim Oeffnen des Stromkreises sogleich unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Lässt man das Amalgam sich bis an den positiven Leitungsdraht ausdehnen, so fällt es in Folge der dabei stattfindenden Erhitzung unter Zischen zusammen. Das Amalgam enthält nach Davy nur $^1/_{12000}$ seines Gewichtes Ammonium[5]).

Kühlt man das sogenannte Ammoniumamalgam auf — 20 Grad in Eis und Salz ab, so erhält man es im festen Zustande, ohne dass Gas daraus entweicht, jedoch bietet es dann ein nur wenig metallisches Ansehen dar.

Auch mit anderen Metallen als Quecksilber hat man Verbindungen des hypothetischen Radicals Ammonium darzustellen versucht, indem letzteres zugleich mit jenen Metallen durch den galvanischen Strom an der negativen Elektrode abgeschieden wurde. Die Metalle dürfen dabei nur in geringer Menge in den Lösungen sein.

Grove[6]) elektrolysirte hierzu Salmiaklösung zwischen einer negativen Elektrode von Platin und einer positiven von Zink, Cadmium, Kupfer. Von letzterer löste sich eine kleine Menge auf, und an der negativen Elektrode entstanden dunkle, meist chocoladenfarbige schaumige Niederschläge, welche auf je 5 Grain (32,4 cg) Metall ausgaben:

---

[1]) Bunsen, Pogg. Ann. **113**, p. 364, 1861*. — [2]) Hare, Bibl. univ. 1839, p. 200; J. pr. Chem. **19**, p. 249, 1840*. — [3]) Moissan, Compt. rend. **88**, p. 180, 1879*; Beibl. **3**, p. 286*. — [4]) Seebeck, l. c.* — [5]) Davy, l. c.* — [6]) Grove, Phil. Mag. **18**, p. 548, u. **19**, p. 97, 1841*.

	Stickstoff	Wasserstoff	Specif. G
	Cubikzoll		
Beim Zink	0,073	1/4	4,6
Beim Cadmium . . .	0,207	—	4,8
Beim Kupfer	0,107	—	5,9

Ammoniak entwickelte sich nicht. — Auch ein Gemenge v miak und Goldchlorid gab einen schwarzen pulverigen Niedersch 10,3 specif. Gewicht, welcher auf 5 Grain (32,4 cg) Metall 0,05 C (0,8 ccm) Gas entwickelte.

Die betreffende Kupferverbindung beobachtete schon Dani der nach ihn benannten Kette, als er das Zink in derselben in S lösung tauchte. Auf dem Kupfer schlug sich nach einiger Zeit ein erdige Masse nieder.

Diese sogenannten „Nitrogurete" sind dem Ammoniuma ganz ähnlich. Letzteres ist demnach höchst wahrscheinlich a eine Verbindung von Quecksilber mit Stickstoff, welche durch üb sigen Wasserstoff schaumig aufgetrieben ist.

Aus ammoniakalischer oder alkalischer Lösung von Chlor erhält man durch schwache Ströme weissglänzendes metallisches Man muss hierbei durch Zusatz von Ammoniak oder Anwendun positiven Elektrode von Kobalt die Lösung neutral erhalten.

Ebenso erhält man aus ammoniakalischer Nickel Nickelmetall von glänzend weissgrauer, schwarz gelblicher Farb kann so diese Metalle in Form von Medaillen u. s. f. niederschlag eine Analyse nicht angestellt ist, so könnten auch diese Nieder Stickstoff enthalten[2]). Eine ammoniakalische Lösung von Zin nach Meyers[3]) reines Zink (siehe indess oben). — Ueber die l lyse salmiakhaltiger Eisenlösungen siehe weiter unten.

596 Schälchen, geformt aus befeuchteter Magnesia, Baryt, tian, Kalk und mit Quecksilber gefüllt, geben bei gleicher Beha wie die der Stücke von Kali und Natronhydrat, die Amalgame sprechenden Metalle[4]).

Letztere Metalle, sowie Chrom, Mangan u. s. f. kann m Bunsen[5]) bequemer und in grösserer Menge durch die Elektrol

---

[1]) Daniell, Phil. Trans. 1837, p. 144*. — [2]) Becquerel u. E. B rel, Compt. rend. 55, p. 18, 1862*. Auch Gaiffe, Compt. rend. 70 1870 und 87, p. 100, 1878*. — [3]) Meyers, Compt. rend. 74, p. 198, [4]) Berzelius und Pontin, Gilb. Ann. 36, p. 247, 1810*; Davy, [5]) Bunsen, Pogg. Ann. 91, p. 619, 1854*.

Lösungen ihrer Salze folgendermaassen darstellen: Man verbindet mit positiven Pol einer starken Säule einen kleinen Kohlentiegel, der in n Porcellantiegel steht. Der Tiegel wird durch ein Wasserbad erhitzt. Kohlentiegel wird mit Chlorwasserstoffsäure gefüllt; in demselben ein Cylinder von porösem Thon, welcher mit einer recht concentrir- ösung des betreffenden Chlormetalles gefüllt wird, in die man einen dem negativen Pol der Säule verbundenen schmalen Platinstreifen t. Die Dichtigkeit des Stromes an dem letzteren ist hier sehr gross, alb das daselbst abgeschiedene Metall in der Zeit seiner Bildung iltnissmässig nur wenig mit der Lösung in Berührung kommt. Wird Strom schwächer oder nimmt man die Lösung weniger concentrirt, hält man wegen der Verminderung der in der Zeiteinheit ausge- denen Menge des Metalls und der dadurch bewirkten längeren Be- ing desselben mit der Lösung mehr Oxyd als Metall. — Da die Dich- it des Stromes an den Rändern des Platinblechs am grössten ist, so einen hier vorzüglich die reducirten Metalle.

Chromchloridhaltige Lösung von Chromchlorür scheidet esem Apparat bei Strömen von geringer Dichtigkeit an der nega- Elektrode Wasserstoff, bei dichteren Chromoxyd, Chromoxydul und ch bei noch dichteren Chrom in spröden, mehr als 50 qmm grossen, menhängenden, an der Seite des Platinbleches blanken Blätt- ab.

Manganchlorür kann in ähnlicher Weise grosse Blätter von ;an geben.

Wendet man statt des Platinbleches einen amalgamirten Platindraht so kann man auch die Metalle Barium und Calcium, mit wenig ksilber zu Amalgamen verbunden, aus den siedend heissen, mit Salz- angesäuerten Lösungen von Chlorbarium und Chlorcalcium ten. Calcium erhält man schwieriger, weil es sich schnell oxydirt. streicht es deshalb nach seiner Bildung schnell und wiederholt von Platindraht ab. Die Metalle werden durch Abdestilliren des Queck- s in einem Strom von Wasserstoff rein erhalten. Die Stromdichte bei der Abscheidung des Mangans und Chroms in elektromagne- m Maass etwa 0,067, bei der des Bariums nahe gleich 1 sein.

Zuweilen treten gleichzeitig chemische Wirkungen 597
Ionen auf das gelöste Salz und das Wasser auf.

Bei der Elektrolyse von salpetersaurem Kali und Natron hen Platinelektroden erfolgt an der negativen Elektrode durch Ein- ng des reducirten Metalles auf das Salz eine Reduction der Salpeter- zu Untersalpetersäure u. s. f. und sogar zu Stickstoff. Zugleich wird Vasser durch das Metall zersetzt und Wasserstoff entweicht, der sich Theil mit jenem Stickstoff zu Ammoniak verbindet[1]).

---

[1]) Daniell, l. c.

Salpetersaurer Baryt, Strontian und Kalk ‹ gleichfalls, namentlich in concentrirten Lösungen, an der negat trode sehr wenig Wasserstoff und dafür bilden sich reichlicl von salpetrichtsaurem Salz, die man bei Zusatz von Jodkali und verdünnter Säure durch die erfolgende Bläuung erkennen

Neutrales chromsaures Kali[1]) giebt dagegen an der Elektrode dieselbe Menge Wasserstoff, wie ein zugleich in d kreis eingefügtes Voltameter. Das aus demselben ausgeschiede wirkt also nicht reducirend auf das Salz, ebenso wenig wie der durch das Kalium aus dem Lösungswasser ausgeschiedene W

598 Andere Salze geben zugleich an beiden Polen se Erscheinu

Chlors … wischen Platinelektroden an tiven Elektro … und bei verdünnten Lösunge stoff; an der … oxydirende Wirkung des S überchlorsau … ichzeitig Chlor entweicht[2]). I ren Tempera … Bouis[3]) hierbei nur unter saures Kali[4])

Schwef … iebt analog an der negativen 1 Aeq. Wasse … atron, an der positiven kein stoff, sondern … Gruppe SO_3 vereint sich mit sungswasser zu Schwefelsäure.

Saures schweflichtsaures Natron liefert an der Elektrode durch die reducirende Wirkung des Natriums[5]) wasserstoffschweflichtsaures Natron.

Unterschweflichtsaures Natron giebt an der positi trode ebenfalls keinen Sauerstoff, sondern es bildet sich daselb felsäure, Schwefel und schweflichte Säure.

Trithionsaures Kali giebt an der positiven Elektrod schwefelsaures Kali[6]).

Arsenichtsaure Salze sollen dagegen an der positiven keine Arsensäure geben[7]).

Cyankalium giebt an der negativen Elektrode Paracyan letzt eine kleine Menge Blausäure; an der positiven cyansaures

599 Magnesiumdrähte überziehen sich als positive Elek Lösung von schwefelsaurer Magnesia in Folge der se Wirkung des elektrolytischen Sauerstoffs mit einem schwarze

---

1) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 101, p. 1, 1857*. — 2) Kolb Chem. u. Pharm. 69, p. 257 und 294*. — 3) Bouis, Compt. rend. 1849*. — 4) Vgl. auch Gladstone und Tribe, Chem. Ber. 11, p. 5) Schützenberger, Compt. rend. 69, p. 196, 1869*. — 6) Verzl. Chemie 6. Aufl. 1, p. 181. — 7) Daniell und Miller, Phil. Tran Pogg. Ann. 64, p. 27*.

g, wahrscheinlich von Suboxyd, welcher ebenfalls secundär gleich nach
iner Bildung das Lösungswasser zersetzt, sich zu Magnesia oxydirt und
asserstoff ausscheidet. Die Menge der so gebildeten Magnesia ist, wie
etz gezeigt hat, der Menge des Wasserstoffs äquivalent. Die Menge
eses Wasserstoffs lässt sich nach Beetz ermitteln, wenn man durch
vei mit Kautschukplatten bedeckte Korke im Boden eines mit Lösung
n schwefelsaurer Magnesia gefüllten Glases zwei Magnesiumdrähte als
lektroden hindurchführt und über dieselben Glasglocken stülpt. Bei
r schnellen Verzehrung der positiven Elektrode muss dieselbe immer
chgeschoben werden. Der Gewichtsverlust des Magnesiums an der
sitiven Elektrode ist hierbei äquivalent der Summe des an beiden
ektroden nach völliger Zersetzung des Suboxyds entwickelten Wasser-
offs, während nur der an der negativen Elektrode entwickelte Wasser-
off dem gleichzeitig in einem Kupfervoltameter abgeschiedenen Kupfer
uivalent ist. Die Wasserstoffmenge an der positiven Elektrode ist je
ch der Stromstärke verschieden. Indess bleibt nach Elsässer[1]), wenn
ch die Stromintensität [bei Anwendung von sehr verdünnter und ziem-
h concentrirter Schwefelsäure ($^1/_{12}$)] innerhalb ziemlich weiter Grenzen
riirt, doch das Verhältniss des an der positiven und negativen Elek-
de entwickelten Wasserstoffs nahezu 1 : 2. Bei Lösung von chlor-
rem Kali (conc. bis $^1/_3$) ist dasselbe etwa 2 : 7.

Das schwarze Suboxyd erhält man nach Beetz in grösserer Menge
Anwendung von Kochsalzlösung. Es entsteht schon bei Berührung
es in dieselbe eingesenkten Magnesiumdrahtes mit einem Platindraht,
bei sogleich Wasserstoffentwickelung auftritt. — In Salmiaklösung löst
h die durch Oxydation des Suboxyds gebildete Magnesia sogleich, so
s sich darin eine positive Elektrode von Magnesium direct unter
sserstoffentwickelung auflöst. — Der mit dem Suboxyd überzogene
gnesiumdraht ist stark elektronegativ gegen einen frischen[2]).

Analog ist die von Wöhler und Buff[3]) beobachtete Auflösung einer 600
itiven Elektrode von Aluminium in concentrirter Lösung von Koch-
unter Wasserstoffentwickelung, wobei sich zuerst die Elektrode
wärzt und sich lösliches basisches Chloraluminium bildet. In ver-
nterer Lösung von Kochsalz scheidet sich ein grauer Niederschlag
Das Aluminium ist äquivalent $^2/_3$ des gesammten an beiden Elek-
den abgeschiedenen Wasserstoffs.

In verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{12}$) erscheint an einer Aluminium-
de nach Beetz[4]) stets zu wenig freier gasförmiger Sauerstoff. Ein
il desselben wird zur Bildung von Thonerde, ein anderer zur Bildung
s auf der Elektrode sich absetzenden sehr schlecht leitenden Ueber-

1) Elsässer, Chem. Ber. 11, p. 587, 1878*; Beibl. 2, p. 352*. — 2) Beetz,
g. Ann. 127, p. 45, 1866*. — 3) Wöhler und Buff, Ann. d. Chem. u.
rm. 103, p. 218, 1857*. — 4) Beetz, l. c. und Wied. Ann. 2, p. 94, 1877*.

zugs, wahrscheinlich von Aluminiumsuboxyd, verwendet. Die dami deckte Aluminiumplatte ist gegen eine frische stark elektronegativ. An fangs bildet sich fast nur Thonerde, später, wenn sich die schütze Suboxyddecke gebildet hat, erscheint mehr Sauerstoff. Die Menge in der Thonerde enthaltenen Aluminiums ist immer kleiner, als der Ve lust der nach dem Versuch abgewaschenen Aluminiumelektrode; die Di renz entspricht der grauen, auf ihr entstehenden Schicht. Bestimmt die Gesammtmenge des Sauerstoffs, wie er frei oder gebunden auf gleichzeitig mit der in einem Silbervoltameter im Stromkreis abgesch denen Silbermenge, so erscheint sie an kleinen Elektroden, einem dün Draht und einer schmalen Platte bei schwachen Strömen bis zu 10 Pr zu klein, an grösseren Elektroden nähert sie sich immer mehr Aequivalenz mit dem Silber. Dabei wird aber bei letzteren (Spiralen Aluminiumdraht) die durch schwache Ströme frei abgeschiedene Sa stoffmenge grösser, nimmt indess mit wachsender Stromintensität der ab.

Jedenfalls ist der Sauerstoffverlust in den ersten Fällen nur secundär in der langsamen Entwickelung zu suchen, wobei die B nahe der Anode von der Lösung absorbirt werden und dann in die L entweichen. Unterbricht man den Strom auch nur einen Augenbli so entwickelt sich sofort durch rein chemische Lösung des Alumini in der heiss gewordenen Säure Wasserstoff. Um diese Entwickl während des Stromschlusses zu vermeiden, ist die Lösung abzukühle Eine Isolirung des Ueberzugs auf der Aluminiumelektrode, wel wahrscheinlich ein Suboxyd ist und kein Silicium enthält, ist we der geringen Menge unthunlich. Der schlechten Leitungsfähigkeit Suboxyds wegen zeigt ein durch verdünnte Säure zwischen einer p tiven Aluminiumelektrode und einer negativen Platinelektrode hind gehender Strom eine schwächere Intensität als bei umgekehrter Ri tung[1]).

Wird kieselhaltiges Aluminium in Lösungen von Kochsalz, Chl ammonium, Mangan- oder Eisenchlorür, auch von Chloraluminium Salzsäure als positive Elektrode verwendet, so löst es sich auf, und dem entweicht Wasserstoffgas, welches mit selbstentzündlichem Si ciumwasserstoff gemengt ist[2]).

01 Besonders wichtig ist die Bestimmung der **Zersetzungsprod** der verschieden hohen **Verbindungsstufen eines Radi** mit einem anderen, also der Salze mit gleichem Metallradical, verschiedenem Gehalt an Säureradical und der sauren und basi Salze, wie der verschiedenen Eisensalze und der verschiedenen Phos säure- und Chromsäureverbindungen; endlich **der Doppelsalze**

[1]) Ducretet, Compt. rend. **80**, p. 280, 1875*. — [2]) Wöhler und B Ann. d. Chem. u. Pharm. **103**, p. 218, 1857*.



on früher sind hierüber mehrfache Untersuchungen von Mat- und E. Becquerel angestellt worden, welche indess meist von ıellen und secundären Einwirkungen beeinflusst sind.

tteucci[1]) elektrolysirte geschmolzenes Antimonchlorid (dasselbe ıch Buff für sich äusserst schlecht, war daher wohl noch etwas tig), in Salzsäure gelöstes Kupferchlorür und in Wasser gelöstes ılorid, unter gleichzeitiger Einschaltung eines Voltameters in den ɜis. Auf 1 Aeq. zersetzten Wassers wurden $^1/_3$ Aeq. Antimon, l Aeq. Kupfer an der negativen Elektrode niedergeschlagen.

Becquerel[2]) senkte eine negative Elektrode von Platin und eine Elektrode von dem im untersuchten Salze enthaltenen Metalle ılze, welche theils in einem Tiegel geschmolzen, theils in Wasser aren. Die Lösungen befanden sich in zwei durch einen Heber ɜnen Gläsern. Die Lösungen der Salze, welche sich an der Luft ten, wurden unter der Glocke der Luftpumpe zersetzt, unter der ausgepumpt oder durch wirkungslose Gase ersetzt war. Die gsdrähte der Säule waren durch seitliche Durchbohrungen der ;eleitet und tauchten in Quecksilbernäpfe, in welche auch die von ctroden kommenden Drähte eingesenkt waren.

ein Aequivalent Wasser, welches in einem in den Stromkreis alteten Voltameter zersetzt wurde, wurde an der negativen Elek- geschieden:

·ür	(Sn Cl)[3])	in Wasser	1 Aeq. Sn
·rid	(Ag Cl)	in Ammoniak	1 Aeq. Ag
rür	(Fe Cl)	in Wasser	1 Aeq. Fe
lorür	(Cu_2 Cl)	in Salzsäure	2 Aeq. Cu
:hlorid . . .	(Sb_2 Cl_3)	„	$^2/_3$ Aeq. Sb nicht ganz
:hlorid . . .		geschmolzen	$^2/_3$ Aeq. Sb
ydul	(Cu_2 O)	in Ammoniak	2 Aeq. Cu
yd	(Cu O)	„	1 Aeq. Cu
weflichtsaures ɔxydul . . .	$Cu_2 S_2 O_3$	in Wasser	2 Aeq. Cu
ıures Kupfer-	$Cu N O_6$	„	1 Aeq. Cu
›etersaures ·d	$2 PbO + NO_4 + HO$	„	2 Aeq. Pb
›etersaures ·d	$7 PbO + 2 NO_4 + 3 HO$	„	3,5 Aeq. Pb

atteucci, Bibl. univ. 20, p. 159; 21, p. 153; 23, p. 352, 1839*; 840*; Archives 1, p. 324, 1846*; Ann. de Chim. et de Phys. 71

[2]) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 11, p.

[3]) Aequivalentformeln.

An der positiven Elektrode wurde ausgeschieden aus:

Kupferchlorid	$CuCl_2$	in Wasser	
Eisenchlorid	Fe_2Cl_3	"	
Zinnchlorid	$SnCl_2$	"	
Antimonsuperchlorid .	Sb_2Cl_5	in Weinsäure	

Die Chlormenge bei den letzten vier Versuchen wurde be dem als positive Elektrode eine Kupferplatte benutzt wurde, v ein dem Chlor äquivalentes Gewicht Kupfer löste. Aus ihrem verlust wurde die Chlormenge berechnet.

Das Resultat beim Antimonchlorid ist ungenau, da sich des abgeschiedenen Metalls im geschmolzenen Salz löste, und st dem Resultat von Matteucci, nach dem sich nur $^1/_3$ Aeq. Sb den sollte, nicht überein.

Nach diesen Versuchen soll bei der Zersetzung stets a zersetzten Wassers 1 Aeq. des elektronegativen Bestandthei Sauerstoff, zur positiven Elektrode, und die jeweilen mit je Aequivalent derselben verbundene Menge des elektropositiven zur negativen Elektrode wandern.

Hiergegen streitet die Elektrolyse des neutralen und essigsauren Bleioxyd, aus welchen allen je 1 Aeq. Blei ab wird. Bei den basischen Salzen ist dasselbe mit Bleioxyd ge erscheint deshalb, statt in glänzenden Blättern, in einem grau [Die Versuche von Matteucci (l. c.) sind ungenau.]

Ebenso fand der Verfasser die aus basisch-essigsaurem oxyd abgeschiedene Kupfermenge stets 1 Aeq. entsprechend, n wie beim neutralen essigsauren Kupferoxyd, mit mehr oder wenig oxyd gemengt (siehe §. 588).

E. Becquerel glaubte früher bei diesen Salzen, dass d zersetzbarer wäre, als die Salze, und so secundär durch den tisch abgeschiedenen Wasserstoff an der negativen Elektrode d gefällt würde.

Dass in einzelnen Fällen, z. B. bei der Elektrolyse des in gelösten Zinnchlorids, die Abscheidung von nur $^1/_2$ Aeq. Zinn Chlor u. s. f. allein durch die secundäre Wirkung des aus der Sä den Strom abgeschiedenen Wasserstoffs bedingt ist, zeigen die zu erwähnenden Versuche von Hittorf.

602 Wasserstoffsuperoxyd sollte nach Becquerel an d ven Elektrode 2 Aeq. Sauerstoff, an der negativen 1 Aeq. Wass scheiden und somit aus 1 Aeq. H und 2 Aeq. O bestehen; inde

chöne[1]) gezeigt worden, dass, wie bereits der Verfasser angenommen[2]), ar das in der Lösung des Wasserstoffsuperoxyds enthaltene schwefel-ure Wasser in 1 Aeq. H und 1 Aeq. SO_4 zufällt. Dadurch entstehen der negativen Elektrode aus 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Wasser-offsuperoxyd 2 Aeq. Wasser, an der positiven in Folge der Wirkung s in statu nascendi abgeschiedenen activen 1 Aeq. Sauerstoff auf 1 Aeq. 'asserstoffsuperoxyd resp. 2 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasser. In der hat waren bei der Titrirung der im Apparat des Verf. (Fig. 129, p. 473) vischen direct auf Wasserstoffsuperoxyd weniger wirkenden Iridium-ektroden elektrolysirten Lösung (5 g Superoxyd und 0,005 bis 10 g hwefelsäure in 100 ccm Wasser) an beiden Elektroden nahezu gleiche engen Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, wobei stets die geringe kata-tische Wirkung der Elektroden noch in Anschlag zu bringen ist. Bei osser Stromdichtigkeit und starker Verdünnung kann an der negativen ektrode Wasserstoff entweichen, ohne das Wasserstoffsuperoxyd zu re-ciren.

Daniell und Miller[3]) haben über derartige Elektrolysen manche 603
rsuche mit ihrem §. 548 beschriebenen, durch Thonwände in Abthei-gen getheilten Apparate angestellt. Häufig wurde das Hülfsmittel an-wandt, dass, z. B. bei der Beobachtung der Abscheidung einer Säure s einem Salze, die Abtheilung an der positiven Elektrode mit Kali oder tronlauge gefüllt wurde, mit der die Säure sich verband. Die Resultate d nicht frei von Fehlern in Folge der unvollkommenen Trennung der issigkeit an beiden Elektroden. Von besonderer Wichtigkeit sind die ktrolysen der verschiedenen Verbindungen der Phosphorsäure mit Basen.

Einfachsaures-orthophosphorsaures Natron $[PO(ONa)_2 OH]$ ferte, als die Abtheilung an der positiven Elektrode und die mittlere Ab-ilung des Apparates mit Natron ($^1/_{48}$), die an der negativen Elektrode Salzlösung gefüllt war, an der positiven Elektrode Sauerstoff und hophosphorsäure, welche mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben derschlag gab. — Ebenso verhielt sich das Salz $[PO(ONa)_3]$.

Pyrophosphorsaures Natron $[(PO)_2 O(ONa)_4]$ gab an der posi-en Elektrode Pyrophosphorsäure, die mit salpetersaurem Silberoxyd en weissen Niederschlag erzeugte.

Metaphosphorsaures Natron $[PO.O.ONa]$ gab ebendaselbst taphosphorsäure, welche mit salpetersaurem Silberoxyd ein weisses Ge-nsel erzeugte.

---

1) Schöne, Ann. d. Chem. u. Pharm. **197**, p. 137, 1879*; Beibl. **3**, p. 808*. Vgl. h Al. Schmidt, Hämatol. Studien, Dorpat 1863, p. 112; Rundspaden, n. d. Chem. u. Pharm. **151**, p. 329, 1869*. — 2) G. Wiedemann, Gal-Aufl. **1**, p. 509, 1874*. — 3) Daniell u. Miller, Phil. Trans. 1844, **1**, p. g. Ann. **64**, p. 18*.

volumen kann bis zum 185 fachen des Volumens des Eisens betragen;
Gase haften namentlich an den zuerst ausgeschiedenen Eisenschich
Beim Erwärmen auf 100° entweicht zunächst Wasserstoffgas. Wird
Eisen geglüht, so wird es weiss und weniger hart (unter Apatithärte),
lässt sich leicht in alle Gestalten formen. In Wasser oxydirt es sich
absorbirt den frei werdenden Wasserstoff mehr oder weniger. Das
geglühte Eisen ist in Kalilauge gegen das geglühte (— 6), sowie ge
Kupfer (— 9) elektronegativ, gegen Zink positiv (+ 19). Das gegl
Eisen ist gegen Zink negativ (— 114), gegen Kupfer positiv (+ 1). D
Zahlen entsprechen den Ausschlägen eines mit den in gleicher Lage
gestellten Metallplatten verbundenen Galvanometers. Eine Zink-
Kupferplatte gab hierbei den Ausschlag 114 [1]).

Feste Eisenmassen erhält man nach **Böttger** [2]) auch, wenn
eine Lösung von 2 Gewichtstheilen Eisenvitriol und 1 Gewichtstheil
miak unter Anwendung einer positiven Elektrode von Eisen elektroly
Nach **Varrentrapp** (l. c.) nimmt man hierzu eine Lösung von 1
Wasser, 1,5 kg Salmiak und 2 kg Eisenvitriol und elektrolysirt sie du
den Strom von einem **Daniell**'schen Elemente. Solche feste Ei
massen entstehen schon beim Einsenken eines Zinkstabes in die erh
Lösung. Sie schliessen sich genau der Form der negativen Elektrode
und sind sehr spröde. Sie enthalten immer eine kleine Quantität St
stoff (über $1^1/_2$ Proc.).

Wird bei der Zersetzung einer salmiakhaltigen Eisenlösung
Strom sehr dicht genommen und wendet man eine kleine negative E
trode (einen Draht) an, so entwickelt sich Wasserstoff, und man k
das reducirte Metall schwammig erhalten. Es haucht dann noch la
nach dem Trocknen Ammoniak aus und entwickelt, in Wasser geschü
Wasserstoffgas. Die Verbindung würde den Nitrogureten **Grove**
(§. 595) nahe stehen. **Meidinger** [3]) hält sie für Ammoniumeisen.
Eisenniederschlag enthält indess höchstens $1^1/_2$ Procent Amm
(Die analogen Elektrolysen der Kobalt- und Nickelsalze vergl
§. 595.)

2) **Eisenchlorid** Fe_2Cl_3 [$Fe_2\,Cl_6$]. Wurden die Mengen E
und Chlor an der negativen Elektrode bestimmt, so enthielt die Lös
daselbst nach Abzug der mit dem Chlor zu Eisenchlorid verbunde
Menge Eisen, mit Einschluss des etwa an der Elektrode angese
Metalles, $^2/_3$ Aeq. Eisen. Auf 1 Aeq. salpetersaures Silberoxyd im V
meter wird also $^1/_3$ Aeq. Fe_2Cl_3 in $^2/_3$ Fe und Cl und zwar **primär**
setzt. Für den elektrolytischen Process kann man demnach das E
chlorid als eine binäre Verbindung, zusammengesetzt aus $^2/_3$ Fe +
= fe Cl, betrachten.

---

[1]) **Lenz**, Bullet. de St. Petersbourg 8; Pogg. A
1871* — [2]) **Böttger**, Pogg. Ann. 67, p. 117, 1846*
Vorschriften gehören nicht hierher. — [3]) **Meid**
p. 283, 1862*.

Die secundären Processe sind hier dieselben wie bei der Elektrolyse des Oxydulsalzes. Ausserdem wird in concentrirten Lösungen durch das metallische Eisen ein Theil des Eisenchlorids zu Eisenchlorür reducirt. In verdünnten Lösungen erscheint gar kein Eisen, sondern dasselbe zersetzt das Wasser, so dass die Menge des entwickelten Wasserstoffs nach Buff[1]) genau der im Voltameter abgeschiedenen Silbermenge äquivalent ist. Dann fällt Eisenoxydhydrat nieder. Bei sehr dichten Strömen, z. B. bei Anwendung eines Platindrahtes als negative Elektrode, scheiden sich indess fast genau $^2/_3$ Aeq. Eisen an derselben ab. An der positiven Elektrode erscheint Chlor, und je nach dem Grade der Verdünnung, secundär durch die Einwirkung desselben auf das Wasser, auch Sauerstoff. — Durch die Resultate von Hittorf wird unmittelbar die Ansicht widerlegt, als ob das Eisen bei der Elektrolyse des Eisenchlorids secundär nur durch den Wasserstoff reducirt würde, oder dass als ob Eisenchlorid in 2 Aeq. FeCl und 1 Aeq. Cl zerfiele, von denen das erstere von Neuem an der negativen Elektrode reducirt würde[2]).

Aluminiumchlorid verhält sich ganz analog dem Eisenchlorid, nur dass kein Metall abgeschieden wird.

Aehnlich verhält sich auch Goldchlorid und Platinchlorid.

Aus einer sehr concentrirten, neutralen Goldchloridlösung erhält man mit einer positiven Elektrode von Gold bei sehr wenig dichten Strömen cohärentes Gold in der Form der negativen Elektrode. Sonst erscheint das Gold meist pulverförmig. Es bedarf also nicht immer alkalischer Lösungen zur Abscheidung desselben in dieser Form (siehe die Elektrolyse des Kaliumgoldchlorids). Platin erhält man aus Platinchlorid schwierig massiv, und zwar nur aus ganz neutralen und concentrirten Salzlösungen[3]).

Quecksilbersalze. 1) Concentrirte Lösung von $1^1/_2$ fach basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt nach Buff[4]) unter Anwendung eines Platinblechs als negative Elektrode, unter welches eine Porcellanschale zur Aufnahme des abgeschiedenen Quecksilbers gestellt war, auf 1 Aeq. im Kupfervitriolvoltameter abgeschiedenen Kupfers 2 Aeq. Quecksilber.

2) Heisse concentrirte Lösung von Quecksilberchlorid gab dagegen nur 1 Aeq. Quecksilber und eine kleinere Menge Calomel. In einer alkoholischen Lösung bildete sich an der negativen Elektrode erst Calomel, dann Quecksilber. Die Gesammtmenge des letzteren und des im Calomel enthaltenen Quecksilbers betrug gleichfalls 1 Aeq.

Aus den Oxydulsalzen des Quecksilbers werden demnach 2, aus den Oxydsalzen wird nur 1 Aeq. Quecksilber abgeschieden, so dass hiernach

---

1) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 94, p. 22, 1855*. — 2) Geuther, Ann. [illegible] p. 328, 1856*. — 3) Becquerel und E. Becquerel, [illegible]*. — 4) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 110,

as Quecksilberoxydul Hg_2O als aus hg O zusammengesetzt zu betrach-
en ist, wo hg = 2 Hg die Rolle eines einfachen Aequivalentes über-
immt.

Phosphorsaure Salze. 1) Pyrophosphorsaures Natron,
NaO, $PO_5 = (PO)_2 O (ONa)$, giebt nach Hittorf nach Abzug des secun-
är durch die Auflösung der positiven Elektrode von Silber in die Lösung
ingeführten Silbers und der zu Salz verbundenen Phosphorsäure eine
bscheidung von $^1/_2$ Aeq. PO_5 an derselben, so dass das Salz für den elek-
rolytischen Process nach der Aequivalentformel Na + ($^1/_2 PO_5$ + O)
usammengesetzt ist.

2) Metaphosphorsaures Natron, NaO, $PO_5 = PO.O.ONa$
st entsprechend Na + (PO_5 + O).

3) Orthophosphorsaures Natron, 3 NaO, $PO_5 = PO(ONa)_3$
rgiebt sich ebenso als Na + ($^1/_3 PO_5$ + O).

4) Einfachsaures orthophosphorsaures Natron (2 NaO
+ HO), $PO_5 = PO(ONa)_2 OH$. Neben dem unveränderten Salz und
Aeq. Sauerstoff findet sich an der positiven Elektrode nach der Elek-
rolyse $^1/_2$ Aeq. Phosphorsäure mehr. Das Salz besteht also für die
Elektrolyse aus Na + ($^1/_2 PO_5$ + HO + O).

Es scheidet sich also nur Natrium direct bei der Elektrolyse ab
nd der am negativen Pol auftretende Wasserstoff ist secundär. Das
asische Wasser spaltet sich nicht ab. Dass im Salz nicht nur die Ver-
indung Na + ($^1/_2 PO_5$ + O) zersetzt wird, sondern auch Wasser mit
ur positiven Elektrode gehe, schliesst Hittorf aus der Analogie der
on Guthrie (s. w. u.) beobachteten Zersetzung des amyloxydphosphor-
auren Kalis, bei der die (Oxydations-) Zersetzungsproducte des Amyl-
xyds (welches dem Wasser in obigem Salze entspricht), nur an der posi-
iven Elektrode auftreten. Auch bildet sich zur Seite der negativen
Elektrode keine Pyrophosphorsäure.

5) Zweifachsaures orthophosphorsaures Kali und Natron,
KO + 2 HO), $PO_5 = PO.OK(OH)_2$ und (NaO + 2 HO), PO_5
$= PO.ONa(OH)_2$. An der positiven Elektrode findet sich neben den
nveränderten Salzen 1 Aeq. PO_5. Analog dem vorigen Salze bestehen
ieselben für die Elektrolyse aus K + (PO_5 + 2 HO + O) und Na + (PO_5
+ 2 HO + O).

Chromsaure Salze. 1) Neutrales chromsaures Kali zerfällt
n 1 Aeq. Kalium, welches mit dem Lösungswasser 1 Aeq. Kali und 1 Aeq.
Wasserstoff giebt, und in 1 Aeq. CrO_3 + O (vergl. §. 582).

2) Saures chromsaures Kali zerfällt entsprechend der Aequi-
valentformel K + (2 CrO_3 + O). Durch dieses Resultat werden die
Elektrolysen des geschmolzenen Salzes völlig erklärt.

Kaliumeisencyanür. An der positiven Elektrode wurden Ka-
ium und Eisen bestimmt. Nach Abzug der mit ersterem zu Kaliumeisen-
yanür verbundenen Menge Eisen fand sich noch ein Ueberschuss von

$^1/_2$ Aeq. Eisen. Das Salz ist also für die elektrolytischen Vorgänge nach der Aequivalentformel K + ($^1/_2$FeCy + Cy) zusammengesetzt.

Uranoxychlorid, $(U_2O_2)Cl = (UO_2)Cl_2$, giebt neben dem Salz an der negativen Elektrode 2 Aeq. UO, also 2 Aeq. Uranoxydul, welche demnach im Salz nach der Ansicht von Péligot als elektronegatives Radical „Uranyl" aufzufassen sind. Das Salz besteht für die elektrolytischen Vorgänge also aus (U_2O_2) + Cl.

Cyansilberkalium. An der negativen Elektrode war 1 Aeq. Silber ausgefällt. Der Gehalt der umgebenden Lösung an Kalium und Silber wurde bestimmt. Im Vergleich zu der dem Kalium im unveränderten Salz entsprechenden Silbermenge betrug das in der Lösung bestimmte Silber mit dem an der Elektrode ausgefällten Silber zusammen 1 Aeq. zu wenig, welches mithin zur positiven Elektrode übergetreten ist. Das Silber an der negativen Elektrode ist secundär durch das daselbst abgeschiedene Kalium ausgefällt, und das Salz besteht für die Elektrolyse aus K + (AgCy + Cy).

Durch die secundäre Abscheidung des Silbers wird, wie es scheint, mitbedingt, dass dasselbe in cohärentem Ueberzug auf der Elektrode erscheint, während es sonst bei directer Ausscheidung bei der Elektrolyse sich in Dendriten niederschlägt.

Natriumplatinchlorid und Kaliumgoldchlorid erweisen sich bei gleichem Verfahren als zusammengesetzt nach den Aequivalentformeln Na + $(PtCl_2 + Cl)$ und K + $(Au_2Cl_3 + Cl)$.

Das Goldsalz giebt in verdünnten Lösungen veränderliche Resultate; es ist dann wahrscheinlich in der Lösung zersetzt; ebenso Einfach-, Zweifach- und Vierfach-Quecksilberchlorid-Chlorkalium.

Jodcadmium-Jodkalium. Die concentrirte Lösung setzte an der negativen Elektrode 1 Aeq. Cadmium ab. Im Ganzen enthielt sie aber mit diesem Aequivalent metallischen Cadmiums, im Vergleich zu dem in ihr enthaltenen Kalium, 1 Aeq. Cadmium und 2 Aeq. Jod weniger als im unveränderten Salze. Das Salz besteht für die Elektrolyse aus K + (CdI + I). — In verdünnten Lösungen wird fast nur das Jodkalium zersetzt, und der Cadmiumgehalt an der positiven Elektrode bleibt fast unverändert.

Viele Salze sind in der Lösung zersetzt, so dass sie sich bei der 605
Elektrolyse nicht einfach in ihre Bestandtheile zerlegen. Das Resultat derselben kann dann über ihre eventuelle Zusammensetzung als binäre Verbindungen keinen Aufschluss geben. So z. B. beim

Zinnchlorid, $SnCl_2 = SnCl_4$. Die Menge des metallischen Zinns an der negativen Elektrode beträgt $^1/_2$ Aeq., wie auch E. Becquerel funden. Es sollte nach ihm das Salz nach der Aequivalentformel
ln + Cl ze

ler Lösung an der negativen Elek-
Chlor und Zinn und berechnete

die mit dem Chlor zu Zinnchlorid verbundene Menge Zinn. Nach Abzug derselben und nach Addition der an der Elektrode frei ausgeschiedenen Menge Zinn betrug der Ueberschuss an Zinn nicht $^1/_2$ Aeq., sondern etwa nur $^1/_4$ Aequivalent. Dies stimmt nicht mit obiger Angabe. Sieht man aber die Lösung von Chlorzinn als eine Lösung von Zinnoxyd in Chlorwasserstoffsäure an, so bleibt die an der negativen Elektrode vorhandene Menge Zinnsäure (mit Einschluss des als solche berechneten reducirten Zinns) unverändert. Dagegen wird zur positiven Elektrode dieselbe Menge Chlor transportirt, wie bei der Elektrolyse von Chlorwasserstoffsäure (siehe weiter unten). Die Abscheidung des $^1/_2$ Aeq. Zinns geschieht also secundär in Folge der Reduction von $^1/_2$ Aeq. Zinnoxyd durch das aus der Chlorwasserstoffsäure entwickelte 1 Aeq. Wasserstoff.

Aehnlich dürfte sich auch Fünffach-Schwefelnatrium verhalten. Buff[1]) füllte ein Uförmiges Rohr mit Wasser und fügte zu dem Wasser in dem einen Schenkel eine Lösung von Fünffach-Schwefelnatrium. Befand sich in letzterem die negative Elektrode von Platin, im Wasser die positive, so zeigte sich an der negativen Elektrode anfangs nur eine Entfärbung (durch Bildung von Einfach-Schwefelnatrium); erst später trat eine Wasserstoffentwickelung auf. An der positiven Elektrode erschien Sauerstoff, an der Grenze des Wassers und der Lösung trat Schwefel auf; das Wasser blieb ungetrübt; zuletzt schied sich aber auch an der positiven Elektrode Schwefel ab, die Flüssigkeit daselbst roch nach Schwefelwasserstoff. Wurde statt des Wassers schwach natronhaltiges Wasser benutzt, so zeigte sich an der Grenzfläche kein Schwefelabsatz; allmählich röthete sich aber die Natriumlösung unter Bildung von Schwefelnatrium, welches zuletzt die positive Elektrode erreichte und daselbst Schwefel abschied. — Buff meint hiernach, dass Fünffach-Schwefelnatrium durch den Strom in 1 Aeq. Natrium und 5 Aeq. Schwefel zerfalle, ein Resultat, welches unserer Voraussetzung nicht entspräche, dass nur solche Körper Elektrolyte sind, die ihre Ionen durch doppelte Wahlverwandtschaft mit den Ionen einfacher Elektrolyten (Kupferchlorid u. s. f.) austauschen können. — Indess könnte ebensowohl das Salz als eine Lösung von 4 Aeq. Schwefel in 1 Aeq. Einfach-Schwefelnatrium angesehen werden; an der Grenze des Wassers schiede sich aus letzterem 1 Aeq. Schwefel ab, der mit dem ebendaselbst ausgeschiedenen 1 Aeq. Wasserstoff sich zu Schwefelwasserstoff verbände und sich so zur positiven Elektrode fortschöbe. Durch die Zersetzung von 1 Aeq. Einfach-Schwefelnatrium ist aber zugleich die Abscheidung der darin gelösten 4 Aeq. Schwefel an der Grenze des Wassers secundär bedingt. — Wäre Fünffach-Schwefelnatrium ein Elektrolyt, so müsste sich an der Grenzfläche des Wassers die nicht existirende Verbindung $[H_2 S_5]$ bilden können.

---

[1]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplbd. 4, p. 257, 1865 u. 1866*.

Verdünnte Lösungen von Alaun, schwefelsaurem Kali-Zinkoxyd, schwefelsaurer Kali-Magnesia, die Lösungen der sogenannten sauren Salze der Alkalien u. s. f. geben nach Hittorf Resultate, die ebenso wie frühere Versuche von Graham u. A. bekunden, dass sie in der Lösung zersetzt sind.

Aehnlich verhalten sich die Lösungen des Chloraluminiums, Chlormagnesiums, Chlorcadmiums, Chlorwismuths, Chlorantimons und Chlorpalladiums mit Chlorammonium, welche alle cohärente von der negativen Elektrode abzulösende Metallabsätze geben [1]). Die neutrale Lösung des Chlormagnesium-Chlorkaliums giebt ebenso wenig einen cohärenten Niederschlag, wie neutrale Chlor- und Bromcadmiumlösung.

Ebenso treten bei der Elektrolyse einer Lösung von Antimon- 606
chlorid wesentlich secundäre Erscheinungen auf. Dieselbe leitet für sich sehr schlecht, kann aber durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure besser leitend gemacht werden. Letztere leitet dann den Strom allein und das Antimonchlorid wird secundär zersetzt. Wendet man nach Gore [2]) als positive Elektrode einen Antimonstab, als negative einen Kupferstab oder ein Kupferblech an und zersetzt die Lösung [3]) durch einen Strom von geringer Dichtigkeit, so scheidet sich auf letzteren das Antimon (bei Anwendung eines Stromes von 2 Grove'schen Elementen) metallisch und ganz dicht, ohne Sprünge ab. In 24 Stunden bildet es einen dicken, dunkelglänzenden Metallüberzug, welcher geschlagen, geritzt oder schwach erwärmt, mit bedeutender Erhitzung (bis 200°) unter Ausstossung einer Wolke von weissem Dampf zerspringt. Beim Zerspringen unter Wasser von 60° scheidet sich aus diesem Antimon Algarothpulver und freie Salzsäure aus. Entsprechend setzt in geschlossenen Glasröhren solches explodirendes Antimon an den Wänden Antimonchlorid ab (etwa 3,03 bis 5,83 Proc.

Die Menge des abgeschiedenen metallischen Antimons (Aeq. = 121) ist dabei äquivalent der des gleichzeitig in demselben Stromkreis ausgeschiedenen Silbers [4]). Da die dem Antimon beigemischte Substanz viel mehr Antimonchlorid enthält, als die Lösung, so muss das Chlorid durch besondere Adhäsion an dem Antimon haften. Mit abnehmender Stromesdichtigkeit, wachsender Concentration (22,2 bis 60,6 Proc. $SbCl_3$) und gesteigerter Temperatur wächst der Gehalt des Antimons an Chlorür von 4,4 bis 7,9 Proc. und vermindert sich zugleich sein specifisches Gewicht. Der Gehalt der Salzsäure scheint ohne Einfluss zu sein.

---

[1]) Bertrand, Compt. rend. 83, p. 854, 1876*. — [2]) Gore, Phil. Mag. [4] 9, p. 73, 1855* u. 16, p. 441, 1858*; Pogg. Ann. 95, p. 173*, 103, p. 486*. — [3]) Die Lösung stellt man zweckmässig am besten aus krystallinischem Antim-chlorid her, welches man in Chlorwasserstoffsäure vom specif. Gew. 1.1° dass sie ein specif. Gew. von 1,35 (38° B.) hat (Mascareñas y Her- naca cientifica 3, p. 86, Barcelona, 1880; Beibl. 4, p. 402*). — [4]) d. Chem. u. Pharm. 209, p. 161, 1881*; Beibl. 5, p. 884*.

Die beim Explodiren entwickelte Wärmemenge ist genügend, um das Metall selbst um etwa 340° C. zu erwärmen. Umhüllt man das Metall mit Schiessbaumwolle, so entzündet sie sich beim Zerdrücken derselben.

In einem Gemenge von Eis und Salz abgekühlt, lässt sich das explosive Antimon pulvern, ohne seine Eigenschaften zu verlieren. Durch Chlorwasserstoffsäure und Wasser lässt sich ihm dann ein Theil des in ihm enthaltenen Chlorantimons entziehen.

Mit Quecksilber amalgamirt sich das explosive Antimon nicht, wie das gewöhnliche. Sein specifisches Gewicht ist 5,739 bis 5,944, während das des gewöhnlichen krystallinischen 6,369 bis 6,673 ist. — Die Farbe des explosiven Antimons ist dunkler als die des krystallinischen. Ersteres verhält sich gegen das letztere elektropositiv.

Lösungen von Brom- und Jodantimon geben gleichfalls explosive Absätze vom specifischen Gewicht 5,44 und 5,25. Die von den Absätzen aus Chlor-, Brom-, Jodantimon bei der Explosion angegebene Wärme nimmt in derselben Reihenfolge ab, der erstere explodirt schon bei 15,5° C., der zweite bei 138° C., der dritte bei 171° C., wenn man sie mit einem glühenden Drahte berührt. Während ersterer 6,5 Proc. salzige Rückstände ausscheidet, beträgt die Menge derselben bei den beiden anderen Absätzen 20 und 22,2 Proc.[1]).

Aus Lösungen von Schwefelantimon-Schwefelnatrium[2]), Brechweinstein erhält man die explosive Modification nicht; wohl aber aus einer chlorwasserstoffsauren, mit Soda fast ganz neutralisirten Antimonchloridlösung; und zwar stösst das Metall in diesem Falle beim Zerspringen keine weissen Dämpfe aus.

607 Schwieriger als bei den bisher aufgeführten Elektrolysen lassen sich die Ionen der wasserhaltigen Sauerstoffsäuren und Alkalien experimentell bestimmen. Wir können hier schon aus der Analogie mit dem Verhalten anderer Salze schliessen, dass z. B. Schwefelsäurehydrat, Salpetersäurehydrat und Jodsäurehydrat durch den Strom in 1 Aeq. H und 1 Aeq. $SO_3 + O$ oder $NO_5 + O$ oder $JO_5 + O$ zersetzt wird, von denen ersteres an der negativen, letztere an der positiven Elektrode sich abscheiden. Ebenso würde Kalihydrat in 1 Aeq. K und 1 Aeq. Hydroxyl zerfallen, von denen ersteres auf das Lösungswasser wirkt, 1 Aeq. H frei macht und sich zu 1 Aeq. Kali oxydirt, und 2 Molecüle des letzteren in Wasser- und Sauerstoff zerfallen. Die Aequivalente Wasserstoff und Sauerstoff entwickeln sich frei an den Elektroden; die abgeschiedenen Säuren und das Alkali lösen sich in der elektrolysirten Flüssigkeit. Da indess durch die im Folgenden zu beschreibenden Wanderungen der Ionen die Menge der Säure und

[1]) Gore, Phil. Mag. [4] 25, p. 479, 1863*; Phil. Trans. 1862, p. 325*. — [2]) Böttger, Pogg. Ann. 104, p. 292, 1858*.

des Alkalis an beiden Elektroden noch nebenher geändert wird, lässt sich dieses reine Resultat der Elektrolyse nicht erkennen. Zugleich tritt dabei eine sehr grosse Anzahl secundärer Wirkungen auf, die bei Gelegenheit der Untersuchung der sogenannten Wasserzersetzung, d. h. der Elektrolyse von säurehaltigem Wasser, sehr gründlich studirt worden sind (s. §. 613 u. flgde.).

Völlig entscheidend für die Ansicht indess, dass die Säuren nach der oben angegebenen Art zerfallen, ist das Verhalten der gelösten Jodsäure. Man könnte bei dieser Säure, und dann analog bei den übrigen Säuren eine doppelte Annahme machen. Einmal könnte eine directe Zersetzung der wasserfreien Jodsäure stattfinden, so dass, während gleichzeitig in einem in den Stromkreis eingeschalteten Voltameter 1 Aeq. Wasser in 1 Aeq. H und 1 Aeq. O zerfiele, in der Jodsäurelösung nur $^1/_5$ Aeq. Jodsäure zersetzt würde und sich so an der negativen Elektrode $^1/_5$ Aeq. J, an der positiven 1 Aeq. O abschiede. — Ebensowohl könnte aber das Jodsäurehydrat nach der Aequivalentformel $H + (JO_5 + O)$ in 1 Aeq. H und in 1 Aeq. $JO_5 + O$ zerfallen. Das an der negativen Elektrode auftretende 1 Aeq. H würde secundär $^1/_5$ Aeq. Jod aus der Lösung reduciren. In beiden Fällen wäre also das direct sichtbare Resultat der Elektrolyse das gleiche, indem stets an der positiven Elektrode 1 Aeq. Sauerstoff, an der negativen $^1/_5$ Aeq. Jod aufträte. Nach der ersten Annahme würde, wenn die Ionen sich bei der Elektrolyse gegen die Elektroden hin schieben, die Flüssigkeit an der negativen Elektrode an Jodgehalt reicher geworden sein, nach der letzteren die an der positiven Elektrode. Da nun nach Hittorf (l. c.) das Letztere der Fall ist, so muss die Jodsäure nach der Aequivalentformel $H + (JO_5 + O)$ elektrolysirt werden; man müsste denn annehmen, dass durch die ungleich schnelle Fortschiebung der Ionen nach den Elektroden (s. d. flgd. Cap.) diese Erscheinung bedingt wäre. — Ganz entscheidend ist indess der folgende Versuch: Man füllt den einen Schenkel eines Uförmigen Rohres, welcher eine positive Elektrode von Platin enthält, mit einer Lösung von Jodsäure, den anderen die negative Platinelektrode enthaltenden Schenkel mit Wasser. An der Grenzfläche beider Flüssigkeiten würde aus dem Wasser 1 Aeq. O austreten. Zerfiele die Jodsäure in $^1/_5$ Aeq. J und 1 Aeq. O, so würde ersteres an der Grenzfläche sich ebenfalls abscheiden, sich daselbst mit dem Sauerstoff des Wassers von Neuem zu Jodsäure verbinden und so würde sich allmählich die Jodsäure bis zur negativen Elektrode ausbreiten. Dieses findet aber nicht statt. — Umgekehrt, enthält der Schenkel mit der positiven Elektrode Wasser, der mit der negativen Jodsäurelösung, so müsste sich an der Grenzfläche der aus dem Wasser abgeschiedene Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Jodsäure verbinden und es könnte in keinem Fall Jodsäure durch das Wasser zur positiven Elektrode gelangen. — Letzteres ...det aber statt. An der Grenze des Wassers und der Säure begegnen 1 Aeq. H aus dem Wasser und 1 Aeq. $JO_5 + O$ aus der Jodsäure,

beide vereinen sich zu Jodsäurehydrat und dieses rückt allmählich zur positiven Elektrode vor[1]).

608 Wir werden demnach analog der Elektrolyse der Jodsäure auch die Elektrolyse der übrigen Hydrate der Sauerstoffsäuren betrachten müssen, so dass dieselben in 1 Aeq. H an der negativen und 1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Sauerstoff an der positiven Elektrode zerfallen.

Schwefelsäurehydrat, H + (SO_3 + O), Sulfanwasserstoff, würde sich danach bei der Elektrolyse in 1 Aeq. H und SO_3 + O zertheilen. Hierdurch erklärt es sich, wie bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure zwischen Platinelektroden 1 Aeq. Wasserstoff an der negativen, 1 Aeq. Sauerstoff an der positiven Elektrode erscheint, gerade wie wenn nur das Wasser selbst elektrolysirt worden wäre. Dagegen erscheint nicht, wie man nach der Analogie der Zersetzung der Sauerstoffsalze erwarten sollte, ein ganzes Aequivalent Schwefelsäure an der positiven Elektrode, sondern die Lösung daselbst enthält in Folge des ungleich schnellen Wanderns der Ionen (s. d. flgd. Cap.) nach der Elektrolyse nur etwa $^1/_5$ Aeq. SO_3 mehr als vor derselben.

In verdünnter Säure bleibt die an der positiven Elektrode abgeschiedene Schwefelsäure in der Flüssigkeit unverändert gelöst und es entweicht nur 1 Aeq. Sauerstoff an der positiven, 1 Aeq. Wasserstoff an der negativen Elektrode, so dass die Volumina dieser Gase sich wie 1 : 2 verhalten. Bei stärkerer Concentration treten secundäre Erscheinungen ein.

Concentrirte Schwefelsäure giebt bei der Elektrolyse an der negativen Elektrode von Platin nur wenig Wasserstoffgas; der grösste Theil desselben wird secundär zur Reduction von Schwefel aus der Schwefelsäure verwendet. Zugleich entwickelt sich eine kleine Menge Schwefelwasserstoffgas[2]).

Diese Erscheinung findet auch statt, wenn das Schwefelsäurehydrat Schwefelsäureanhydrid (3 Aeq. SO_3 auf 1 Aeq. englische Schwefelsäure) enthält. An der negativen Elektrode bilden sich dann blaue Streifen (S_2O_3)[3]) und schweflichte Säure, deren Menge sich beim Erwärmen steigert. Beim Verdünnen der Säure mit Wasser fällt Schwefel nieder. — Noch concentrirtere Säure, die sehr schlecht leitet, giebt gar keine schweflichte Säure[4]).

Von besonderem Einfluss auf diese secundären Erscheinungen ist die Temperatur der Schwefelsäure, wie Warburg[5]) gezeigt hat.

---

1) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 110, p. 265, 1859*. — 2) He[illegible] Nichols. J. 4, p. 223*; Gilb. Ann. 6, p. 370, 1800*. Cruickshank, Nic[illegible] J. 4, p. 254*; Gilb. Ann. 7, p. 106, 1801*. Simon, Gilb. Ann. 8, p. 35, [illegible] Hisinger und Berzelius, Gilb. Ann. 27, p. 301, 1807*. — 3) R. We[illegible] Pogg. Ann. 156, p. 533, 1875*. — 4) Geuther, Ann. d. Chem. u. Pharm. p. 129, 1859*. — 5) Warburg, Pogg. Ann. 135, p. 114, 1868*.

Concentrirte Schwefelsäure, gemischt mit ²/₃ ihres Volumens Wasser urde gleichzeitig mit schwach angesäuertem Wasser in demselben tromkreis zwischen Platinelektroden elektrolysirt. Ueber den Elektroen befanden sich mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllte Glasglocken. er Zersetzungsapparat mit der Schwefelsäure wurde erwärmt.

An einer negativen Elektrode von platinirtem Platinblech erhielt an in letzterem Apparat bis zur Temperatur von 80 bis 90° die gleiche 'asserstoffmenge, wie im Voltameter; bei höheren Temperaturen verinderte sich dieselbe und Schwefel schied sich aus; bei 90° erschien ar Schwefel. Bestand die Elektrode aus blankem Platinblech oder ucatengold, so änderte sich die Elektrolyse in gleicher Weise bei 130 s 140°; bestand sie aus Silber und Gold, bei 110 bis 115°.

Bei wachsender Stromesdichtigkeit war zu dieser Aenderung eine here Temperatur erforderlich (bei feinen Platindrahtelektroden 180°), i verminderter Dichtigkeit eine niedere Temperatur.

Bei Verdünnung der Säure steigt gleichfalls die betreffende Temperar; endlich giebt eine Mischung von gleichen Volumen Wasser und ure bei allen Temperaturen nur Wasserstoff.

Bei höheren Temperaturen, als zur Ausscheidung des Schwefels s concentrirterer Schwefelsäure erforderlich ist, schmilzt derselbe und t sich bei 180°, wo er in eine andere Modification übergeht, in der hwefelsäure.

Lässt man die Schwefelsäure nach dem Durchgang des Stromes erlten, so scheidet sich bei wiederholtem Schliessen an den gebrauchten ektroden auch bei niederern Temperaturen Schwefel aus, als bei dem ten Erwärmen (bei einer Goldelektrode noch bei 80° statt bei 140°).

Geuther (l. c.) nahm hier eine directe Zersetzung von SO_3 in S und an, so dass dies ein Beispiel wäre, wie eine aus ungleichen Aequivaten der Bestandtheile zusammengesetzte Verbindung direct durch den om zersetzt würde. Geuther meint, wenn die Schwefelsäure als Hydrat h der Aequivalentformel $= H + (SO_3 + O)$ zerfiele, so würde der sserstoff an der negativen Elektrode wohl schweflichte Säure, nicht r Schwefel aus der Schwefelsäure reduciren. In verdünnterer Säure te dann die Zersetzung gemäss der oben aufgestellten Formel $+ (SO_3 + O)]$ stattfinden. — Ein directerer Beweis für die von uther aufgestellte Behauptung wäre indess bei der Wichtigkeit des genstandes wünschenswerth.

Bei Anwendung einer negativen Elektrode von Silber bei der Eleklyse der concentrirten Schwefelsäure bildet sich in Folge der Auseidung des Schwefels Schwefelsilber. — An der positiven Elektrode twickelt sich Sauerstoff. Besteht dieselbe aus Blei, Zink, so wird oxydirt, und das Oxyd löst sich zu schwefelsaurem Bleioxyd und nkoxyd auf, die sich in der umgebenden Säure vertheilen. Auf einer von Kupfer bildet sich ebenso schwefelsaures Kupferoxyd. r concentrirten Schwefelsäure unlöslich, lagert sich auf

der Elektrode in einer dichten Schicht an, und schwächt durch seine geringe Leitungsfähigkeit die Intensität des Stromes.

Wasserhaltige schweflichte Säure giebt zwischen Platinelektroden entsprechend an der negativen Elektrode Wasserstoff, welcher zum Theil secundär aus der Säure Schwefel reducirt, auch wasserstoffschweflichte Säure bildet[1]; an der positiven Elektrode Sauerstoff, der die Säure zu Schwefelsäure oxydirt[2].

Der aus der schweflichten Säure und Schwefelsäure an der negativen Elektrode durch secundäre Wirkung gewonnene Schwefel ist nach Berthelot[3]) in Schwefelkohlenstoff unlöslich, wogegen der aus einer Lösung von Schwefelwasserstoff durch die Elektrolyse primär an der positiven Elektrode abgeschiedene Schwefel vollkommen löslich ist. Man erhält auf diese Weise zwei Modificationen des Schwefels, welche Berthelot mit den Namen elektropositiver und elektronegativer Schwefel bezeichnet.

Das aus Lösungen von selenichter Säure und Selenwasserstoff in gleicher Weise gewonnene Selen zeigt dieselben Unterschiede.

Ortho-Phosphorsäure giebt ähnlich wie die concentrirte Schwefelsäure an der positiven Elektrode Sauerstoff, an der negativen durch die reducirende Wirkung des Wasserstoffs Phosphor, welcher sich mit dem Metall der Elektrode (Kupfer, Platin) zu Phosphormetall verbindet[4].

609 Bei der Elektrolyse der Salpetersäure treten nach Schönbein[5]) zuweilen eigenthümliche Erscheinungen auf. — Zersetzt man Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,49 zwischen zwei Platindrähten als Elektroden, so wird bei einer gewissen Dichtigkeit des Stromes an der negativen Elektrode nicht mehr aller daselbst auftretende Wasserstoff secundär durch die Salpetersäure oxydirt, sondern ein Theil desselben entweicht unverändert. Ist indess die Stromesdichtigkeit nicht allzu gross, so dauert die Wasserstoffentwickelung nur kurze Zeit und hört dann auf. — Bei Verdünnung der Salpetersäure mit Wasser dauert die Wasserstoffentwickelung um so länger, je mehr Wasser der Säure zugesetzt ist. — Dabei entweicht an einer negativen Elektrode von Platin oder auch von Kohle nach dem Aufhören derselben kein Stickoxydgas, der Wasserstoff bildet mit der Salpetersäure Ammoniak[6]). — In Salpetersäure, welche auf 1 Volumen concentrirter Säure mehr als 2 Volumina Wasser enthält, dauert die Wasserstoffentwickelung auch bei sehr geringen Stromesdichten so lange fort, als überhaupt der Strom durch die Säure geleitet wird. — Platinelektroden, welche mit Platinschwamm be-

---

[1]) Gueroult, Compt. rend. 85, p. 225, 1877*; Beibl. 1, p. 523*. — [2]) Faraday, Exp. Res. Ser. 7, §. 755, 1834*. — [3]) Berthelot, Compt. rend. p. 318, 378, 1857*. — [4]) Davy, Phil. Trans. 1807, p. 36*; Gilb. Ann. p. 169*. — [5]) Schönbein, Pogg. Ann. 47, p. 563, 1839*. — [6]) Brest Archives néerland. des Sc. exact. 1866, 1, p. 296*; Archives de Genève N. S. p. 60, 1866*.

nd, zeigen diese Erscheinungen leichter, eine Elektrode von pas-
isen dagegen schwieriger.

n kann bewirken, dass die negative Platinelektrode gleich von ein in der Salpetersäure kein Gas entweichen lässt: 1) wenn a als positive Elektrode dienenden Platindraht zuerst in die Säure und dann den als negative Elektrode dienenden Draht vor dem hen in dieselbe glüht; 2) wenn man den positiven Draht zuerst äure bringt, dann denselben über der Säure mit dem negativen erührt, letzteren an dem positiven Draht in die Säure hinein-lässt, und dann erst beide Drähte von einander trennt (in diesem rf die Säure von 1,49 specifischem Gewicht höchstens mit einem Volumen Wasser verdünnt sein); 3) durch Uebertragung, indem dem als negative Elektrode dienenden Platindraht, welcher auf oder andere Weise befähigt ist, die Gasentwickelung zu verhin-en frischen, gleichfalls mit dem negativen Pol verbundenen Platin-die Säure hinabgleiten lässt. Dieser Draht verhält sich dann sich, wie jener Draht; man kann von ihm auf gleiche Weise die it, die Gasentwickelung aufzuheben, auf andere Drähte übertragen. bt man einen auf diese Art präparirten Platindraht aus der Säure t ihn an die Luft, so verliert er seine besondere Fähigkeit. Je irter die Säure ist, desto länger muss er dabei aus derselben ent-in. Bei verdünnteren Säuren kann man den Draht auch in der elbst stehen lassen und braucht nur den Strom momentan zu chen oder nur den Draht stark zu erschüttern, um sogleich den toff wieder an ihm erscheinen zu lassen.

Feststellung des näheren Grundes dieser eigenthümlichen Er-gen bedarf es noch genauerer Untersuchungen. Wahrscheinlich den ad 1 bis 3 beschriebenen Methoden eine dünne Oberflächen-auf dem Platin zerstört, welche die katalytische Wirkung dessel-dem Zusammentreffen von Salpetersäure und Wasserstoff hindert. dies sowohl durch das Glühen der Drähte geschehen, als auch , dass sich zwischen dem zuerst in die Salpetersäure eingetauch-dem an ihm hingleitenden Draht galvanische Ströme bilden, durch ihre elektrolytische Wirkung die Oberflächenschicht des vernichten. (Der zuerst in eine Flüssigkeit eingesenkte Draht sich meist gegen den später eingesenkten negativ.)

uchende Salpetersäure giebt zwischen Platinelektroden an Elektrode Gas, indem an der negativen Elektrode Ammoniak ent-der positiven die Untersalpetersäure zu Salpetersäure umgebil-l[1]).

romsäure, nach der Aequivalentformel $H + (CrO_3 + O)$, ge- 610
10 bis 20 Thln. Wasser, giebt an der positiven Elektrode Sauer-

rester, l. c.

stoff, an der negativen W
Zugleich färbt sich die L
auftretende Menge Sauers
Stromes bis zu $^1/_3$ grösser
rechnete; sie nimmt ab n
ther[1]) nimmt deshalb auc
CrO_2, welches die braun
ursacht, und 1 Aeq. O. Zu
sen Wasserstoff zum Theil
als ein besonderes Radical s
oxyd, $Cr_2O_3 + CrO_3$ anzus
Chromsäurehydrates in der
und O und in 1 Aeq. H zer
der negativen Elektrode, u
der Strom ist. Ein andere
der Chromsäure verwendet,
auf diese Weise absorbirte
an der positiven Elektrode
einen Theil des in der Chro
gewöhnlichen Zustand über
der Chromsäure und zugle
stoff, die ein Aequivalent ü

Diese Wirkung stimmt
taten über die Wirkung de

Während der aus ein
zum Theil ozonisirt ist, so
Elektrolyse gewöhnlichen S

Bei längerem Gebrauch
trode ein goldgelber Körpe
und der nach Geuther
Er ist indess wohl die berei
mit dem durch das Ozon a

611 Eine Lösung von Kal
Platinelektroden auf 1 Vol.
stoff an der negativen Ele
der negativen Elektrode.

Nach den Versuchen
zenes Kalihydrat primär in
der Lösung lässt sich nicht
setzung stattfindet, oder

---

[1]) Geuther, Ann. d. Ch
auch Buff, Ann. d. Chem. u.
rend. 59, p. 291, 1864*.

hydroxyd für die Elektrolyse aus $(\frac{1}{2}K + \frac{1}{2}H) + O$ besteht. Im ersteren Falle wäre der an der negativen Elektrode entwickelte Wasserstoff durch die Einwirkung des Kaliums auf das Lösungswasser ganz secundär, der Sauerstoff an der positiven Elektrode ebenfalls secundär durch Zerlegung von 2 Mol. OH in H_2O und O gebildet; im zweiten Falle wäre nur die Hälfte des Wasserstoffs an der negativen Elektrode secundär, der Sauerstoff an der positiven Elektrode primär gebildet. Im ersteren Falle müsste die Zunahme der Lösung an Kaliumgehalt 1 Aeq., im zweiten $\frac{1}{2}$ Aeq. betragen. Wegen der „Wanderung der Ionen" beträgt der Zuwachs an Kali nur 23 Proc. eines Aequivalentes; so dass sich über die Richtigkeit der einen oder anderen Annahme hiernach nicht entscheiden lässt. Da indess nach Kuschel[1]) bei der Elektrolyse von Kali unter Anwendung von Quecksilber als negativer Elektrode an letzterem kein Wasserstoff auftritt, so muss man annehmen, dass daselbst primär nur Kalium gebildet wird, welches sich im Quecksilber löst, nicht aber freier Wasserstoff. Somit zerlegt sich Kalihydrat in der That in Kalium und Hydroxyl.

Bei der Elektrolyse von Natronhydrat tritt das analoge Verhalten wie beim Kali ein; der Zuwachs von Natron an der negativen Elektrode beträgt etwa 15,7 Proc. eines Aequivalentes[2]).

Der bei der Elektrolyse des gelösten Natrons und Kalis entwickelte Sauerstoff ist nicht ozonisirt, wie bei der Elektrolyse des Wassers. Verwendet man aber schwach befeuchtete Stücke Kali oder Natron, so ist der entwickelte Sauerstoff activ[3]).

Zersetzt man Kalilösung (1 Kalihydrat in 4 Wasser) zwischen Eisenelektroden, so tritt zu der secundären Wirkung des Kaliums auf das Wasser noch eine Wirkung des Sauerstoffs auf die positive Elektrode hinzu. Dieselbe oxydirt sich zu Eisensäure, welche sich in dem umgebenden Kali zu einer dunkelrothen Lösung von eisensaurem Kali löst. Es ist nöthig, hierbei Gusseisen anzuwenden, welches aus Wiesenerz erblasen ist, oder englisches Roheisen, nicht schlesisches Holzkohleneisen, Schmiedeeisen oder Stahl. Am einfachsten bedient man sich zur Dar- 612

---

[1]) Kuschel, Wied. Ann. 13, p. 301, 1881*; vergl. auch einen zu gleichem Resultate führenden indirecten Schluss von Bunge (Chem. Ber. [3] 3, p. 911, 1870*). — [2]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 99, p. 187, 1856*. — Bourgoin (Ann. de Chim. et de Phys. [4] 15, p. 47, 1868*) glaubt durch die Elektrolysen von Kalilauge, verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure in einem in zwei Abtheilungen getheilten Gefäss, welche durch eine sehr kleine Oeffnung communiciren, nachgewiesen zu haben, dass dieselben nach den Aequivalentformeln: $(KH) + 2O$, $3H + (SO_3 + 3O)$, $4H + (NO_5 + 4O)$ vor sich gehen. Ab-ehen davon, dass bei dieser Methode* eine Mischung der an den Elektroden geschiedenen Stoffe nicht völlig zu vermeiden sein dürfte, sind diese Annmen schon deshalb nicht hinlänglich begründet, weil dabei die ungleich nelle Fortschiebung der Bestandtheile des Elektrolytes nach den Elektroden ht berücksichtigt ist (s. das. Cap. Wanderung der Ionen). — [3]) St. Edmé, mpt. rend. 59, p. 291, 1864*.

stellung des eisensauren Kalis eines Grove'schen Elementes, in welchem man die verdünnte Schwefelsäure durch concentrirte Kalilauge, die Zinkplatte durch eine Eisenplatte ersetzt. Durch den das Element bei der Verbindung der Eisen- und Platinplatte durchfliessenden Strom erscheint an der ersteren Sauerstoff und oxydirt sie zu Eisensäure [1]).

Verwendet man bei der Elektrolyse von concentrirter Kalilösung (oder Ammoniak) eine negative Platinelektrode, welche man vorher als negative Elektrode in verdünnter Tellurchloridlösung benutzt und dadurch mit einem grauen Ueberzuge von pulverförmigem Tellur versehen hat, so entsteht eine rosenrothe, von der Elektrode sich senkende Flüssigkeit, die auf dem Boden graues Tellur absetzt [2]).

Lösungen von colloïder Thonerde, Kieselsäure und Eisenoxyd setzen nach Becquerel diese Stoffe in gallertartigem Zustande an der negativen Elektrode ab. Die Lösungen entwickelten indess hierbei unterchlorichte Säure, waren also nicht rein [3]).

613 Die Vorgänge, welche man bei der Elektrolyse von chemisch reinem Wasser beobachtet, welches kleine Mengen von Säuren, z. B. Schwefelsäure, oder Alkalien oder von Sauerstoffsalzen der Alkalien enthält, also die Abscheidung gleicher Aequivalente Wasserstoff und Sauerstoff, haben früher vielfach Veranlassung zu der Ansicht gegeben, dass selbst chemisch reines Wasser, welches doch kaum ein Leiter der Elektricität ist, elektrolytisch zersetzt werden könne. Diese vermeintliche Wasserzersetzung ist sehr gründlich mit vielen dabei vorkommenden secundären Erscheinungen studirt worden. Wir wollen diese Verhältnisse hier im Zusammenhange behandeln.

Die Wasserzersetzung durch den galvanischen Strom hört auch bei sehr hohem Druck nicht auf. So findet sie nach Voigt [4]) noch in Gefässen statt, welche bis zu einem Druck von 8,63 Atmosphären hermetisch schliessen. — Auch Gassiot [5]) zersetzte (saures) Wasser in geschlossenen Gefässen unter gleichzeitiger Einschaltung eines Voltameters und Galvanometers in den Schliessungskreis. Das letztere zeigte einen Strom an, so lange der Versuch fortgesetzt wurde. Fast immer sprangen zuletzt die Apparate mit grosser Gewalt; einmal als nach der Berechnung aus dem Volumen der im Voltameter entwickelten Gase der Druck auf 447 Atmosphären gestiegen war. In einem anderen Fall, als der geschlossene Apparat eine Zeit lang der Einwirkung des Stromes ausgesetzt worden war, erhielt man aus demselben beim Oeffnen eines Ventils die gleiche Gasmenge, wie im Voltameter während der Dauer des Versuches.

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. **54**, p. 373, 1841*. — [2]) Poggendorff, Pogg. Ann. **75**, p. 349, 1848*. — [3]) Becquerel, Compt. rend. **56**, p. 237, 1863*. — [4]) Voigt, Neuestes Magazin, **2**, p. 555, 1800*. — [5]) Gassiot, Rep. of Brit. Assoc. 1854, **2**, p. 39*; Jahresber. 1854, p. 533*; auch wiederholt Bouty Compt. rend. **87**, p. 1068, 1878*; Beibl. **3**, p. 204*.

Wenn andere Beobachter[1]) das Gegentheil hiervon beobachteten, so gt dies nur darin, dass sie Säulen anwandten, deren Elemente eine zu ringe elektromotorische Kraft besassen, so dass die darin und in dem uren Wasser sich bildende elektromotorische Kraft der Polarisation, lche in letzterem sich noch durch den höheren Druck steigert, die sprüngliche elektromotorische Kraft völlig aufhob.

Ebenso gelang die Wasserzersetzung in sehr engen Röhren nicht, welchen zwei Platindrähte einander genähert waren, weil durch den ossen Widerstand des Wassers im engen Rohre die Intensität des Strones so vermindert wurde, dass die geringe gebildete Gasmenge sich im Entstehen wieder löste[2]).

Gewöhnlich stehen die Volumina des auf elektrolytischem Wege 614
wonnenen Sauerstoff- und Wasserstoffgases nicht in dem normalen erhältniss von 1:2. In gewissen Fällen, z. B. bei Anwendung eines menges von 2 Maass Schwefelsäurehydrat und 1 Maass Wasser zur llung der Zersetzungsapparate, kann jenes Verhältniss sich bis zu :3,5 steigern[3]).

Diese Erscheinung ist einmal, freilich in geringerem Grade, bedingt urch die verschiedene Absorptionsfähigkeit des Wassers für die beiden ase, da der Absorptionscoefficient des Wasserstoffs in Wasser 0,0193, r des Sauerstoffs 0,04115 bei 0° C. ist[4]).

Je grösser die Dichtigkeit des Stromes an den Elektroden ist, desto össer ist die auf der Einheit ihrer Oberfläche entwickelte Menge r beiden Gase, desto geringer ist daher auch ihre Volumverminderung urch die Absorption. Denselben Einfluss der kleineren Oberfläche der nen oder anderen Elektrode und der Stromesdichtigkeit auf die Verinderung der secundären Processe bemerkt man auch bei den übrigen e Wasserzersetzung begleitenden Erscheinungen. Man beobachtet dar an einer kleinen spitzen Elektrode bei einer viel geringeren Stromtensität eine Gasentwickelung als an einer Blechelektrode. (Vergl. ter Anderen de la Rive §. 628.)

Auch in Folge der Absorption durch die Elektroden selbst kann die 615
enge der elektrolytisch entwickelten Gase verändert werden, so zuerst e Menge des Sauerstoffs bei **platinirten Platinelektroden**.

Schliesst man ein Voltameter mit platinirten Platinplatten in einen tromkreis ein, welcher einen starken Widerstand enthält, so erscheint n demselben der Wasserstoff viel später als der Sauerstoff; beim Oeffnen auert dagegen die Wasserstoffentwickelung noch eine Weile nach dem ufhören der Sauerstoffentwickelung fort.

---

[1]) Simon, Gilb. Ann. **10**, p. 297, 1802*. — [2]) Wilkinson und Sylveter, Nichols. Journ. **14**; Gilb. Ann. **23**, p. 269, 1806*. — [3]) Faraday, Exp. es. Ser. 7, §. 728, 1834*. — [4]) Bunsen, Ann. d. Chem. u. Pharm. **93**, p. 15 . 24, 1855*.

An diesen Versuch schliesst sich auch die Erfahrung Schönbein's[1] an, dass wenn man als negative Elektrode in gewöhnlichem Wasser einen frisch geglühten Platinschwamm, als positive Elektrode einen Platindraht anwendet, die Gasentwickelung bei einer Säule von nicht zu kräftiger Wirkung sehr schwach ist; wenn man aber die Elektroden vertauscht, dieselbe viel stärker hervortritt.

616 Der an einer Platinplatte entwickelte Wasserstoff dringt allmählich in das Innere derselben ein. Eine durch die Elektrolyse mit Wasserstoff beladene Platinplatte verhält sich selbst nach gründlichem Abwaschen beim Einsenken in verdünnte Säure einer ausgeglühten Platinplatte gegenüber elektropositiv. — Dabei kann der Wasserstoff selbst von der mit ihm elektrolytisch bedeckten Seite der Platinplatte direct ihre Masse bis zur anderen Seite durchwandern. Theilt man nach Crova[2] einen Kasten voll verdünnter Schwefelsäure durch eine reine Platinplatte (1) in zwei völlig getrennte Hälften, stellt in die beiden Abtheilungen ihr gegenüber zwei reine Platinplatten (2) und (3), so zeigt sich bei Verbindung der Platten (1) und (3) mit einem Galvanometer kein Strom. Leitet man aber längere Zeit durch die Platten (1) und (2) einen Strom hindurch, so dass Platte (2) als negative Elektrode dient, so erweist sich dann nach dem Oeffnen desselben und Verbinden der Platten (1) und (3) die Platte (1) mehr und mehr elektropositiv gegen Platte (3). Das Weitere siehe im Capitel „Polarisation“.

617 Wenngleich sich die Oberfläche des Platins bei der Elektrolyse mit Wasserstoff und Sauerstoff beladet, wie man an der Aenderung ihres elektromotorischen Verhaltens nachweisen kann, so lässt sich ein Einfluss dieser Beladung doch nicht an dem etwa veränderten optischen Verhalten der Platinelektroden erkennen.

So liess Lippmann[3]) durch ein Nicol'sches Prisma polarisirtes Licht auf einen in verdünnter Schwefelsäure, resp. Kupfervitriollösung befindlichen Platin- oder Silberspiegel und sodann durch einen Jamin'schen Quarzcompensator auf ein zweites analysirendes Prisma fallen. Beim Durchleiten des Stromes durch den Spiegel und die Flüssigkeit änderte sich die Phasendifferenz der auf einander senkrechten Componenten des reflectirten Lichtes nicht, unabhängig vom Einfallswinkel und der Neigung der Polarisationsebene des einfallenden Lichts gegen die Einfallsebene. Wurde gegen die Platinfläche eine Glasplatte gedrückt, so dass Newton'sche Ringe erschienen, so blieben dieselben ebenfalls im Moment des Schliessens unverändert. — Nur wenn direct Gasblasen aufsteigen, erscheinen sie wie dünne Blättchen gefärbt.

---

[1]) Graham, Compt. rend. 68, p. 101*; Pogg. Ann. 136, p. 317, 1869*. — [2]) Crova, Mondes 5, p. 210, 1864*, und wiederholt ganz ähnlich Root, Ann. 159, p. 416, 1876*. — [3]) G. Lippmann, J. de Phys. 10, p. 202, Beibl. 5, p. 531*.

Dagegen ändert sich die Reibung des Platins gegen andere Körper 618
durch seine Beladung mit den Gasen.

Lässt man eine Platinkugel auf einer concaven, mit einem Tropfen Wasser benetzten Glaslinse sich reiben, während sie ebensowohl wie ein in das Wasser tauchender ihr concentrisch gebogener Platindraht mit den Polen einer sehr schwachen Kette verbunden ist, so nimmt die Reibung zu, wenn die Kugel als Anode, nicht, wenn sie als Kathode dient, und zwar wächst sie mit wachsender Kraft der Kette. Setzt man dem Wasser einen Sauerstoff entziehenden Körper, z. B. Pyrogallussäure, zu, so zeigt sich die Veränderung nicht. — Verdünnte Schwefelsäure zeigt dasselbe Verhalten wie Wasser, Palladium verhält sich wie Platin, Gold (18 kar.) zeigt keine Wirkung[1]).

In ähnlicher Weise kann man einen mit dem einen Pol einer Säule verbundenen Metallspatel über ein befeuchtetes Papier hinziehen, welches auf einer mit dem anderen Pol der Säule verbundenen Metallplatte liegt, man bemerkt dann entsprechend den obigen Angaben eine Veränderung der Reibung je nach der Stromesrichtung. — Wird eine befeuchtete Papierwalze durch ein Gewicht gedreht und mittelst ihrer metallischen Axe mit dem einen Pol einer Säule verbunden, eine auf derselben schleifende Metallfeder mit dem anderen, so verändert sich die Schnelligkeit der Drehung der Walze je nach der Stromesrichtung[2]).

Die Absorption des Wasserstoffs tritt sehr auffallend bei Anwendung 619
von Palladiumelektroden hervor.

Wird ein Palladiumdraht als negative Elektrode in verdünnter Schwefelsäure verwendet, so nimmt er allmählich bis zum 936fachen seines Volumens an Wasserstoff auf und dehnt sich dabei um 1,6 Proc. seiner Länge oder 4,91 Proc. seines Volumens aus. Sein specifisches Gewicht vermindert sich von 12,38 bis 11,79. Nach dem Austreiben des Wasserstoffs durch Erhitzen bleibt das Volumen des Drahtes dauernd kleiner, als es vor der Aufnahme des Wasserstoffs war, seine Dichte nimmt dabei von 12,38 bis 12,12 ab. Bei jeder neuen Beladung mit Wasserstoff zieht sich der Draht nach dem Erhitzen weiter zusammen, so dass die Verkürzung allmählich bis auf nahe 6 Proc. der Länge steigen kann. Dabei nimmt auch die Absorptionsfähigkeit des Palladiums bis etwa ein Drittel ab. Die Cohäsion des mit Wasserstoff beladenen Palladiums, gemessen durch Zerreissen vermittelst verschiedener Belastungen, ist nur 0,813 von der des reinen, die elektrische Leitungs-

---

1) K. R. Koch, Wied. Ann. 8, p. 92, 1879*. Aehnliche Versuche mit Platinbesen, welche sich auf Glas reiben, und bei denen ausser der Zunahme der Reibung durch Beladung mit Sauerstoff eine Abnahme bei Beladung mit Wasserstoff beobachtet wurde, siehe Krouchkoff, Compt. rend. 45, p. 177, 1882*. Schon die elektromotorische Kraft eines halben Daniell'schen Elementes genügt, um diese Erscheinungen hervorzubringen. — 2) Edison in verschiedenen Apparaten.

fähigkeit ist 5,99, wenn die des reinen Palladiums 8,10, die des Kupfers 100 ist. Das mit Wasserstoff beladene Palladium soll stark magnetisch sein, während das reine nur sehr schwach magnetisch ist. Indess rührt dieses Resultat nur davon her, dass der Wasserstoff Theilchen von Eisenoxyd reducirt, die durch die Bearbeitung dem Palladium beigemengt waren.

Wird ein Palladiumdraht als negative Elektrode in einer Chlorpalladiumlösung mit Platinschwarz überzogen, so absorbirt er noch mehr Wasserstoff[1]).

Das durch Palladium aufgenommene Wasserstoffgas reducirt schon im Dunkeln Eisenoxydsalze, rothes Blutlaugensalz, organische Substanzen, und verbindet sich ebenfalls im Dunkeln mit Chlor und Jod, scheint also activer zu sein, als gewöhnliches Wasserstoffgas.

Wird das mit Wasserstoff beladene Palladium nach dem Abspülen und Abtrocknen schnell mit Schiessbaumwolle umwickelt, so explodirt letztere in Folge der bei der Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff der Luft erzeugten Wärme nach wenigen Secunden[2]).

Ein in verdünnter Schwefelsäure als negative Elektrode verwendetes Palladiumblech krümmt sich; die der positiven Elektrode zugekehrte Seite wird convex; sodann wird die Platte wieder gerade und krümmt sich nach der entgegengesetzten Seite.

Wird die Platte nach der ersten Krümmung aus der verdünnten Säure entfernt, abgespült, getrocknet und in einer Weingeistflamme erhitzt, so krümmt sie sich ebenfalls nach der entgegengesetzten Seite.

Bei wiederholtem Beladen mit Wasserstoff und Ausglühen wird die Platte dicker, aber ihre Querdimensionen nehmen ab, so dass also die bei dem Walzen des Bleches comprimirte Dimension sich ausdehnt, die anderen, welche hierbei gestreckt sind, sich zusammenziehen.

Nach den Untersuchungen von Troost und Hautefeuille[3]) über die Tension des mit Wasserstoff beladenen Palladiums bei verschiedenen Mengen des ersteren bleibt der Druck constant, wenn nicht mehr als 600 Vol. Gas auf 1 Vol. Palladium, resp. $^1/_2$ Aeq. Wasserstoff ($H = 1$) auf 1 Aeq. Palladium ($Pd = 106,5$) kommen. Das hydrogenisirte Palladium ist also nach der Aequivalentformel Pd_2H zusammengesetzt und darin wird noch eine grössere Menge Wasserstoff gelöst. (Aehnliche Verbindungen bilden Kalium und Natrium, K_2H [$K = 39$] und Na_2H [$Na = 23$].)

Bei dieser Elektrolyse färbt sich die Säure braun, so dass sich vielleicht ein Palladiumhydrür löst. (Bei Anwendung von Kali und Ammoniak ist das Hydrür nicht darzustellen.)

Das Durchwandern des Wasserstoffs durch ein Palladiumblech, welches ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes Uförmiges Rohr in zwei

---

1) Poggendorff, Monatsber. d. Berl. Acad. 15. Febr. 1869, p. 116*; Pogg. Ann. 136, p. 483. — 2) Raoult, Compt. rend. 69, p. 326, 1869*. — 3) Troost und Hautefeuille, Compt. rend. 78, p. 686*; Pogg. Ann. 153, p. 144,

Hälften theilt, zeigt sich ganz ebenso wie beim Platin. — Chlor wandert nicht durch das Palladium hindurch [1]).

620 Poröse Nickelwürfel absorbiren als negative Elektrode in einem Voltameter mit saurem Wasser bis zu 165 Volumina Wasserstoff und entlassen sie wieder beim Einsenken in Wasser während 2 bis 3 Tagen. Nach 4- bis 5maliger Wiederholung des Versuchs hört die Wirksamkeit auf; das Nickel verliert seine Continuität und zerbröckelt.

Compactes Nickel zeigt dieses Verhalten nicht; so auch nicht poröse Nickelwürfel, die als negative Elektrode in Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul gedient und sich darin mit einer compacten Nickelschicht überzogen haben. Letztere indess bewahren die Polarisation als negative Elektroden in Wasser doch viel längere Zeit nach Oeffnen des Stromes, als die anderen Metalle, mit Ausnahme des Platins. Es scheint also das Wasserstoffgas nicht, wie beim Palladium, in das Innere des Nickels einzudringen, wohl aber auf seiner Oberfläche festgehalten zu werden [2]).

621 Entwickelt man an einem Eisendraht als negative Elektrode in sehr verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff durch einen Strom oder indem man ihn mit einer gleichzeitig eingetauchten amalgamirten Zinkplatte verbindet, so wird er sehr schnell stark brüchig [3]), ebenso schon, wenn man in die verdünnte Säure Zinkstückchen bringt und den Draht in den Gasstrom darüber in die Säure senkt, ohne das Zink zu berühren. Ein an der positiven Elektrode mit Sauerstoff beladener Draht wird es nicht. In Wasser und vielen Salzlösungen zeigt sich dasselbe. Die Ursache scheint also die Absorption von freiem Wasserstoff zu sein. Durch Erhitzen hört die Brüchigkeit auf, sie tritt in saurem Wasser schnell wieder hervor. Mit amalgamirtem Zink zeigt das mit Wasserstoff beladene Eisen in verdünnter Säure, ebenso Stahl eine sehr constante elektromotorische Kraft 0,56 D; sie sinkt erst nach mehreren Tagen auf 0,52. Nur bei kurzer Schliessung tritt eine Polarisation von etwa 0,06 ein, die nach dem Oeffnen des Stromes bald völlig verschwindet.

In concentrirter Säure wird bekanntlich schon durch blosses Eintauchen Eisen- und Stahldraht sehr brüchig.

Die Beladung mit Wasserstoff schützt das Eisen vor dem Rosten.

Aehnlich verhalten sich Cobalt und Zinn. In letzteren Fällen kann der absorbirte Wasserstoff Ferridcyankalium reduciren [4]).

622 Der vorzüglichste Grund der Unregelmässigkeiten bei der Wasserzersetzung liegt in den Modificationen, welche der Sauerstoff dabei erleidet.

---

[1]) Beetz, Wied. Ann. 5, p. 17, 1878*. — [2]) Raoult, Compt. rend. 69, p. 826, 1869*. — [3]) Hughes, Nature 21, p. 602, 1880*; Beibl. 4, p. 676*. — [4]) Böttger, Pogg. Ann. Jubelband p. 150, 1874*.

Ein freilich sehr kleiner Theil des abgeschiedenen Sauerstoffs findet sich in dem entwickelten Gase als Ozon[1]), ein anderer Theil verbindet sich mit dem Wasser in der zersetzten Flüssigkeit zu Wasserstoffsuperoxyd, resp. bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure zu Ueberschwefelsäure.

Die Anwesenheit des Ozons im elektrolytischen Sauerstoff lässt sich durch die bekannten Reagentien nachweisen. Ein mit Jodkaliumkleister bestrichenes und befeuchtetes Papier bläut sich darin durch Abscheidung von Jod. — Schüttelt man den Sauerstoff mit einer alkoholischen Lösung von Guajakharz, so bläut sie sich; schüttelt man ihn mit Indigolösung, so wird dieselbe gebleicht. Bei Anwendung einer titrirten Indigolösung oder Jodkaliumlösung und Bestimmung des frei gewordenen Jods kann man die Quantitäten Ozon messen, welche sich im elektrolytischen Sauerstoff finden.

Um grössere Mengen Ozon in letzterem zu erhalten, muss man die verdünnte Schwefelsäure zweckmässig von einer bedeutenderen Concentration wählen. Auch muss man sie möglichst abkühlen[2]).

So erhielt Soret[3]) in einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Wasserzersetzungsapparat bei + 6° C. Sauerstoffgas, welches in 100 ccm 0,00009 g, bei — 13,3° bis — 6° C. solches, welches 0,00027 g Ozon enthielt.

Bei der Elektrolyse von schwefelsaurem Wasser ($^1/_5$) zwischen dünnen drahtförmigen Elektroden von Platin-Iridiumlegirung und in geräumigen, durch Eis und Kochsalz abgekühlten Zersetzungsgefässen beobachtete Soret[4]) bei getrenntem Auffangen der Gase sogar Sauerstoff mit einem Gehalt an Ozon von mehr als 2 Proc.

Ein Zusatz von Chromsäure oder Uebermangansäure vermehrt die Ozonmenge. So erhielt Soret (l. c.) aus verdünnter Chromsäure in einem nicht gekühlten Apparat in 100 ccm Sauerstoff 0,0002, in einem auf 0° C. abgekühlten 0,00052 g Ozon (durch Oxydation von arseniger Säure zu Arsensäure bestimmt). Baumert[5]) fand in Knallgas, welches durch die Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{10}$) erhalten war, 1 mg Ozon in 150 l, in solchem, welches aus Chromsäurelösung dargestellt war, 1 mg Ozon in 10 l Gas. — Jene Stoffe werden dabei an der positiven Elektrode, an welcher der Sauerstoff erscheint, zu Chromoxyd und Manganoxydul reducirt, welche sich in der verdünnten Schwefelsäure lösen. — Kalihaltiges Wasser giebt kein Ozon. — Im Ganzen ist die Menge des Ozons stets sehr klein, und daher die Verminderung des Volumens des Sauerstoffgases durch die Bildung desselben sehr gering. Auch wenn durch Erhitzen des Gases das Ozon zerstört wird, ändert sich sein Volumen nicht merklich, indem die etwaige Volumänderung, welche das Ozon bei seiner

[1]) Erste Angabe über dasselbe, Schönbein, Pogg. Ann. 50, p. 616, 1840*. — [2]) Meidinger, Ann. d. Chem. u. Pharm. 88, p. 64, 1853*. — [3]) Soret, Ar 25, p. 175 u. 263, 1854*; Pogg. Ann. 92, p. 304*. — [4]) Soret, Pogg. Ann. p. 623, 1863*. — [5]) Baumert, Pogg. Ann. 89, p. 43, 1853*.

eberführung in Sauerstoff erfährt, gegen das Gesammtvolumen des Ga-
s verschwindet.

Viel bedeutender als durch die Bildung des Ozons ist die Volum- 623
rminderung des Sauerstoffs in Folge des Auftretens von Wasserstoff-
iperoxyd nach Meidinger, resp. von Ueberschwefelsäure nach
erthelot[1]).

Um diese Substanzen in dem Wasser an der positiven Elektrode
ichzuweisen, trennt man zweckmässig die Flüssigkeit in der Mitte
irch eine poröse Thonwand, wie in dem Apparat (Fig. 133, §. 552).
ie elektrolysirte Flüssigkeit an der positiven Elektrode vermag Guajak-
ictur, Jodkaliumkleister für sich nicht zu bläuen, wohl aber bei Zu-
tz von kleinen Mengen Blutkörperchen u. s. f.

Durch Erhitzen der Flüssigkeit an der positiven Elektrode erfolgt
ne reichliche Sauerstoffentwickelung, indem sich dabei jene Stoffe zer-
tzen, ebenso bei Zusatz von fein vertheiltem Platin. Auch dauert
ich dem Oeffnen des Stromes die Entwickelung des Sauerstoffes an der
sitiven Platinelektrode noch längere Zeit fort, da die katalytische Wir-
ing des Platins gleichfalls die Zersetzung bewirkt.

Erhöhung der Temperatur verhindert die Bildung grosser Mengen
ner Substanzen. Schaltet man daher in einen Stromkreis zwei Volta-
eter ein, deren eines durch ein Wasserbad auf 100° C. erhitzt ist, so
t in diesem der Sauerstoffverlust etwas kleiner, und die gesammte Gas-
enge etwa um $2^1/_2$ Proc. grösser als in dem anderen kalt gehaltenen
oltameter. Indess bilden sich noch bei Erhitzung von verdünnter
chwefelsäure von 1,3 specif. Gew. auf 200° C. sowohl geringe Mengen
on Ozon, als auch von oxydirenden Substanzen in der Lösung.

Aus demselben Grunde erhält man in einem mit reinem Wasser
velches Spuren von Salzen enthält) gefüllten Voltameter etwas mehr
auerstoff, als in einem gleichzeitig in den Stromkreis eingefügten mit
rdünnter Säure gefüllten, da sich in letzterem in Folge der besseren
eitungsfähigkeit der Säure die Temperatur durch den Strom weniger
höht, als in jenem. Zugleich bewirkt auch die Anwesenheit der Säure,
ass die gebildeten Stoffe beständiger sind und sich weniger leicht durch
ie katalytische Wirkung der Platinelektroden zersetzen. Nach Mei-
inger würde eine Säure vom specifischen Gewicht 1,4 am geeignet-
en sein zur Hervorbringung grosser Mengen derselben. Im günstig-
en Fall kann der durch die Bildung dieser Körper verursachte Ver-
ist an Sauerstoff bei einer Temperatur von 20° C. bis $^2/_3$ des berech-
eten Gasvolumens betragen, bei niederen Temperaturen wohl noch
ehr.

[1]) Berthelot, Compt. rend. 86, p. 74, 1878*; Ann. de Chim. et de Phys.
] 14, p. 354, 1878*; Beibl. 2, p. 360*; auch Schöne, Ann. d. Chem. u. Pharm.
97, p. 167, 1879*.

Vermehrung der Stromesdichtigkeit, also Vergrösserung der Intensität und Verkleinerung der Oberfläche der positiven Platinelektrode vermehrt die Menge jener Substanzen so lange, als nicht die dadurch bewirkte Temperaturerhöhung der Elektrode sie wieder vernichtet. Dies liegt darin, dass bei einer grösseren Stromesdichte dieselben in der gleichen Zeit auch in grösserer Menge an der Platinelektrode erscheinen, und so durch die katalytische Wirkung des Platins weniger schnell zerstört werden. Zugleich würde indess hierbei auch der gebildete Sauerstoff in weniger innige Berührung mit dem Wasser und der Säure kommen und unverändert entweichen. Es muss also eine mittlere Stromesdichtigkeit geben, bei der die Substanzen sich in grösster Menge bilden.

Vertheilen sie sich in der verdünnten Säure und gelangen an die negative Elektrode, so können sie den dort auftretenden Wasserstoff oxydiren und sein Volumen gleichfalls vermindern. Wird daher ein mit frischer Säure gefüllter Wasserzersetzungsapparat zugleich mit einem mit gebrauchter Säure gefüllten Apparat in denselben Stromkreis eingefügt, so erhält man in derselben Zeit aus ersterem mehr Wasserstoffgas, als aus letzterem. Je dichter der Strom an der negativen Elektrode ist, desto weniger kommt das daselbst abgeschiedene Wasserstoffgas mit jenen Substanzen in Berührung, desto kleiner ist also die Verringerung seines Volumens.

624 Das Verhältniss der aus verschieden concentrirter Schwefelsäure erhaltenen Mengen von Ozon und disponiblem Sauerstoff in den gebildeten Oxydationsproducten hat C. Hoffmann[1]) bestimmt. Er umgab einen Thoncylinder in einem Glase mit Kupfervitriollösung, in welches eine negative Elektrode eingesenkt war. In dem Thoncylinder befand sich eine positive Platinelektrode in gesäuertem Wasser, in welchem ein mit einer Kältemischung gefüllter Glascylinder stand. Auf den Thoncylinder war eine Glasglocke gekittet, aus welcher vermittelst eines Aspirators das elektrolytisch entwickelte Gas fortgeleitet und dann untersucht werden konnte. Die Mengen des Ozons in demselben, sowie des disponiblen Sauerstoffs O^1 in der Flüssigkeit an der positiven Elektrode wurden durch Abscheidung von Jod aus (angesäuerter) Jodkaliumlösung und Titrirung mittelst unterschweflichtsaurem Natron bestimmt. So ergab sich:

	O als Ozon	O^1
Destillirtes Wasser	Spur	0
40 Vol. Wasser 1 Vol. H_2SO_4	0,00004	0,00012
20 „ „ „ „	0,00028	0,00024
10 „ „ „ „	0,00036	0,00128
6 „ „ „ „	0,00040	0,00252
5 „ „ „ „	0,00044	0,00268
4 „ „ „ „	0,00040	0,00428

[1]) C. Hoffmann, Pogg. Ann. **132**, p. 607, 1867*.

Die Ozonmengen nehmen also mit wachsender Concentration bis zu der Säure mit 5 Vol. Wasser zu. Schneller wächst die Menge des disponiblen Sauerstoffs in der Lösung. Die Säure mit 20 Vol. Wasser liefert fast gleiche Mengen Sauerstoff als Ozon und disponiblen Sauerstoffs in der Lösung.

Dass die an der positiven Elektrode gebildeten oxydirenden Substan- 625
zen bei der Elektrolyse von schwefelsaurem Wasser nicht ganz, wie man früher vermuthete (Meidinger), sondern nur zum geringen Theile aus Wasserstoffsuperoxyd bestehen, haben bereits Brodie[1]) und Rundspaden[2]) gezeigt, da die Lösung daselbst übermangansaures Kali kaum bleicht und die Reaction des Wasserstoffsuperoxyds mit Chromsäure kaum giebt, während doch viel zu wenig Sauerstoff entwickelt wird. Erst Berthelot (l. c.) hat nachgewiesen, dass überwiegend Ueberschwefelsäure gebildet wird, welche veränderliche Mengen Wasserstoffsuperoxyd enthält, die mit der Concentration der Säure zunehmen. Zwischen den Concentrationen $H_2SO_4 + 3\,aq$ und $H_2SO_4 + 2\,aq$ entsteht ein Gemenge von etwa 1 Mol. S_2O_7 und 2 Mol. H_2O_2. Bei längerem Stehen, höheren Temperaturen und grösserer Concentration zersetzt sich die Ueberschwefelsäure langsam von selbst und gleichzeitig bildet sich allmählich Wasserstoffsuperoxyd[3]).

Nach Schönbein würde sich die Bildung des Ozons und Wasser- 626
stoffsuperoxyds (resp. der Ueberschwefelsäure) vielleicht dadurch erklären lassen, dass man annähme, der im Wasser befindliche, inactive, gewöhnliche Sauerstoff zerfiele bei der Elektrolyse in gleiche Hälften Ozon (⊖) und Antozon (⊕). Ein grosser Theil der beiden entgegengesetzten Sauerstoffmodificationen würde sich bei ihrer Berührung mit einander sogleich nach ihrer Entbindung zu gewöhnlichem Sauerstoff ausgleichen. Ein Theil des Ozons würde aber gasförmig entweichen, ein gleicher Theil des Antozons sich mit dem Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd (resp. der Schwefelsäure zu S_2O_7) vereinen.

Für die Annahme von Schönbein könnte auch der Umstand sprechen, dass der Zusatz von Stoffen, welche mit Wasserstoffsuperoxyd in Berührung gebracht, dasselbe zerstören, ohne gleichzeitig auf das Ozon zerstörend einzuwirken, z. B. Chromsäure und Uebermangansäure, bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure die Ozonmenge vermehrt.

Nach dieser Annahme müssten die Mengen Ozon und disponibler Sauerstoff in der Lösung, welche bei der Elektrolyse des Wassers auf-

---

[1]) Brodie, J. of the Chemical Soc. **2**, p. 293. — [2]) Rundspaden, Ann. d. Chem. u. Pharm. **157**, p. 306, 1870*; vgl. auch C. Hoffmann, Pogg. Ann. **132**, p. 607, 1867*. — [3]) Berthelot, Compt. rend. **90**, p. 269, 1880*; Beibl. **4**, p. 553*. — Die Annahme, dass das Wasser in H und HO (atom. Formeln) zerfalle (Janeczek, Chem. Ber. [2] **8**, p. 1018, 1875*), welches Wasserstoffsuperoxyd liefert, ist nicht begründet, da ganz reines Wasser überhaupt nicht leitet und nicht elektrolysirt wird.

treten, einander äquivalent sein. Letztere sind aber nach Meidinger und Hoffmann sehr viel bedeutender. Um daher die Schönbein'sche Ansicht aufrecht zu erhalten, müsste nachgewiesen werden, dass eine grosse Menge des Ozons durch irgend einen Grund nach seinem Entstehen wieder in den gewöhnlichen Zustand zurückgeführt würde.

627 Man hat geglaubt, dass auch der durch den galvanischen Strom abgeschiedene **Wasserstoff activ** sei und besondere, stärker reducirende Eigenschaften besitze, als der gewöhnlich entwickelte.

Osann[1]) fand, dass der aus verdünnter Schwefelsäure an einer Platinelektrode erhaltene Wasserstoff schwefelsaures Silberoxyd reducirte und ein Gemisch von Eisenchlorid und rothem Blutlaugensalz bläute. Beide Angaben sind von anderen Physikern nicht bestätigt worden, ebensowenig die Angabe Osann's, dass eine negative Elektrode von platinirtem Platin nach ihrer Beladung mit Wasserstoff bei der Elektrolyse das Silbersalz reducirte. Dagegen reducirt sowohl der elektrolytisch abgeschiedene Wasserstoff, wie der durch Auflösung des Zinks in verdünnter Säure erhaltene (der auch einem elektrolytischen Processe seinen Ursprung verdankt), aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd das Silber in Form von weissen Nadeln, aus einer Lösung von Chlorsilber in Ammoniak in Form eines grauen Niederschlages. Ebenso reducirt auch der durch Zersetzung von Wasserdampf durch glühendes Eisen erhaltene Wasserstoff eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd[2]).

Eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd wird nicht reducirt, wohl aber eine solche mit drei Theilen Wasser verdünnte Lösung. Während zur Reduction dieser Lösungen eine Einwirkung des Wasserstoffs bei höherem Druck erforderlich ist, wird essigsaures Silberoxyd durch denselben schon bei gewöhnlichem Druck reducirt[3]). Auch Quecksilber wird in derselben Weise schwach reducirt.

Wenn man als negative Elektrode ein Stück Bunsen'scher Kohle verwendet, so fällt diese zuweilen nach dem Gebrauch Silberlösungen mit schwarzer Farbe. Indess schon beim Glühen in gewöhnlichem trocknem Wasserstoff zeigt die Kohle nach dem Erkalten dasselbe Verhalten. Diese Erscheinungen rühren nach Magnus[4]) nur von einem Gehalt an Schwefeleisen, schwefelsaurem Eisenoxyd und an Eisenoxyd her, welche letzteren durch das Wasserstoffgas zu Schwefeleisen und metallischem Eisen reducirt werden, und so das Silber aus seinen Lösungen ausfällen.

Wie vorsichtig man bei diesen Versuchen verfahren muss, zeigt auch folgendes Experiment von von Babo. Wurde ganz reines Wasserstoffgas durch den ringförmigen Raum zwischen zwei concentrisch in ein-

---

1) Osann, Pogg. Ann. **95**, p. 311*; **96**, p. 510, 1855*; **97**, p. 327, 1856*. — 2) Brester, Arch. néerland de Sciences exactes 1866, **1**, p. 296*; Archives N. S. **28**, p. 60, 1866*. — 3) Becketoff, Ann. d. Chem. u. Pharm. **110**, p. 3[illegible] 1859*. — 4) Magnus, Pogg. Ann. **104**, p. 555, 1858*.

der geschobenen Glasröhren geleitet, zwischen denen beständig elektri-
e Entladungen hin- und hergingen (indem die Enden des inducirten
ahtes eines Inductionsapparates mit Stanniolbelegungen verbunden wur-
, welche die äussere Oberfläche der äusseren und die innere Fläche der
eren Glasröhre bedeckten, vergl. im Capitel Induction); so zeigte das
durchgegangene Gas durchaus keine anderen Eigenschaften, wie ge-
hnliches Wasserstoffgas. Sobald aber das Gas vor dem Durchleiten
rch eine, wenn auch sorgfältig gereinigte Röhre von vulcanisirtem
utschuk hindurchgegangen war, war es beim Austreten durch den
parat übelriechend und reducirte Silberlösungen; jedenfalls in Folge
r Bildung von Schwefelverbindungen.

Auch Jamin[1]) hat versucht, einen Unterschied zwischen dem direct aus
nk, Wasser und Schwefelsäure entwickelten und dem elektrolytisch ab-
eschiedenen Wasserstoff nachzuweisen. Beide Arten Wasserstoff wurden
nter einer Glocke aufgefangen, welche durch Wasser abgesperrt war,
as eine kleine Menge Salpetersäure enthielt. Sodann wurde ein Platin-
raht in die Gase hineingestellt, dessen unteres Ende sich in der Sperr-
üssigkeit befand. In Folge des galvanischen Stromes zwischen dem in der
perrflüssigkeit befindlichen, und dem mit Wasserstoff bekleideten Theil
es Platins entwickelte sich an dem letzteren Sauerstoffgas, welches sich
it dem Wasserstoffgas verband. Der zugleich an dem im Wasser be-
ndlichen Theile des Platins entwickelte Wasserstoff wurde durch die
n Wasser befindliche Salpetersäure oxydirt. Der elektrolytische Wasser-
off wurde hierdurch zum grossen Theil absorbirt; der gewöhnliche
icht. — Indess kann dieser Unterschied sehr wohl durch die Beimen-
ungen von Kohlenwasserstoff und Schwefelwasserstoff u. s. f. bedingt
ein, welche der aus Zink entwickelte Wasserstoff meist enthält, und
elche sein elektromotorisches Verhalten am Platin wesentlich ändern
önnen. — Dass auch der elektrolytische Wasserstoff nicht völlig ab-
orbirt wird, liegt darin, dass durch die Salpetersäure im Wasser die
olarisation der in der Sperrflüssigkeit befindlichen Theile des Platin-
rahtes durch den daselbst entwickelten Wasserstoff nicht ganz auf-
ehoben wird, wodurch allmählich der galvanische Strom zwischen den
erschiedenen Theilen des Drahtes in der Flüssigkeit und an ihrer Ober-
äche aufhört.

Wenn Crova[2]) endlich bemerkte, dass Wasserstoff, welcher sich an
Quecksilber als negative Elektrode in verdünnter Säure entwickelt, das-
elbe positiv elektromotorisch gegen reines Quecksilber macht, gewöhn-
icher Wasserstoff, der durch dasselbe geleitet wird, aber nicht, so kann
ieser Unterschied auch wohl nur auf der Reinigung der Oberfläche des
Quecksilbers bei der innigeren Berührung desselben mit dem Wasserstoff

---

[1]) Jamin, Compt. rend. 38, p. 443, 1854*; auch Brunner, Mitth. der
aturf. Gesellschaft in Bern 1864, Nro. 555, p. 17*; s. ferner Osann, Journ. f.
rakt. Chem. 92, p. 20, 1864*. — [2]) Crova, Mondes 5, p. 210, 1864*.

bei der Elektrolyse beruhen (vergl. übrigens das Capitel Polarisation, wo eine stärkere elektromotorische Kraft des elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoffs nachgewiesen ist).

628 Kehrt man nach dem Durchleiten eines Stromes durch ein Voltameter die Richtung desselben um, so verbinden sich die jetzt an den Elektroden ausgeschiedenen Gase mit den schon daselbst vorhandenen.

Je grösser die eine oder andere Elektrode ist, desto stärker tritt diese Wiedervereinigung an ihr hervor, desto kleiner wird also nach der Umkehrung des Stromes die an der betreffenden Elektrode ausgeschiedene Gasmenge.

Als de la Rive als Elektroden einen bis auf seine Spitze in eine Glasröhre eingeschmolzenen Platindraht (eine sogenannte Wollaston'sche Spitze) und eine sorgfältigst gereinigte Platinplatte verwendete, erhielt er:

I.	Platte negativ	100 ccm	Wasserstoff,
	Draht positiv	50 „	Sauerstoff,

und nach der Umkehrung des Stromes:

II.	Draht negativ	41 ccm	Wasserstoff,
	Platte positiv	16 „	Sauerstoff.

Hier hatte sich also ein Theil des Sauerstoffs mit dem auf der Platte condensirten Wasserstoff verbunden.

Bei der umgekehrten Verbindung verschwindet schon bei der ersten Schliessung ein Theil des an der grossen positiven Elektrode in geringer Dichtigkeit abgeschiedenen Sauerstoffs unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und Ueberschwefelsäure; das Verhältniss der Gase an beiden Elektroden ist hier schon nicht das richtige. Bei Umkehrung des Stromes wird dann die Wasserstoffmenge verringert, da sich ein Theil derselben auf Kosten des Wasserstoffsuperoxydes, resp. der Ueberschwefelsäure, oxydirt. — So erhielt de la Rive[1]):

I.	Platte positiv	8 ccm	Sauerstoff,
	Draht negativ	20 „	Wasserstoff,

und nach der Umkehrung des Stromes:

II.	Draht positiv	10 ccm	Sauerstoff,
	Platte negativ	$15^1/_2$ „	Wasserstoff.

Wendet man eine Elektrode von Platinschwamm einer anderen von Platinblech gegenüber an, so wird beim ersten Durchleiten des Stromes ein Theil des am Schwamm auftretenden Gases absorbirt, und es dauert eine Zeit, bis sich an demselben Gasblasen entwickeln. Beim Umkehren

1) De la Rive, Archives de l'Electricité 1, p. 201, 1841*; Pogg. 54, p. 381*.

der Stromesrichtung ist in Folge der katalytischen Wirkung des Schwammes die an demselben erscheinende Gasmenge bedeutend verringert[1]).

Leitet[2]) man in schneller Aufeinanderfolge, etwa mit Hülfe eines Inductionsapparates, Ströme von entgegengesetzter Richtung durch ein Voltameter, so wächst die in einer gegebenen Zeit entwickelte Menge des Knallgases nicht proportional der Anzahl der Ströme, da sich die an derselben Elektrode nach einander erscheinenden Gase Sauerstoff und Wasserstoff stets wieder mit einander verbinden. Je grösser die Oberfläche der Elektroden ist, desto vollständiger geschieht diese Wiedervereinigung und desto weniger Gas erhält man; so namentlich auch bei Anwendung von Platinschwamm-Elektroden. 629

Hat eine als negative Elektrode dienende Platinplatte längere Zeit vor dem Einsenken in der Luft gestanden, so vergehen oft einige Secunden, ehe der Wasserstoff erscheint, da erst der an ihr condensirte Sauerstoff oxydirt werden muss. Als positive Elektrode angewandt, lässt sie sogleich den an ihr entwickelten Sauerstoff entweichen. An ganz vollkommen gereinigten Platinplatten bemerkt man gerade das Gegentheil, es erscheint sogleich Wasserstoffgas, erst nach einigen Secunden Sauerstoffgas. De la Rive[3]) nimmt zur Erklärung dieser Verhältnisse an, auf der Oberfläche des Platins bilde sich eine dünne Oxydschicht. Die bisher betrachteten Erscheinungen sind aber alle durch die auf den Platten condensirten Gasschichten und die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, Ueberschwefelsäure und Ozon zu erklären.

Fängt man die bei der Elektrolyse des schwefelsauren Wassers in dem Apparat, Fig. 135, §. 554, erzeugten Gase in einer über beide Platinelektroden gestülpten Glasglocke auf, und lässt sie längere Zeit mit dem Wasser in Berührung, so bemerkt man bald eine Abnahme ihres Volumens, selbst wenn sie nicht unmittelbar mit den Platinplatten in Berührung kommen, sondern von ihnen noch durch eine Schicht Wasser getrennt sind. Dies findet selbst bei Benutzung von schwefelsaurem Wasser von 1,3 specif. Gewicht statt, welches verhältnissmässig sehr wenig Knallgas löst[4]). — Zuweilen geschieht diese Resorption schon, wenn nach Aufhebung des Stromes noch einzelne Sauerstoffblasen sich an der positiven Elektrode entwickeln[5]). Zum Gelingen dieses Versuches muss indess die Oberfläche der Elektroden vollkommen gereinigt sein, z. B. durch Waschen mit Schwefelsäure, Kalilauge, Wasser und starkes Glühen. 630

Bei Anwendung von platinirten Platinplatten geschieht die Resorption viel schneller.

---

[1]) E. Becquerel, Archives 1, p. 393, 1841*. — [2]) De la Rive, Compt. nd. 4, p. 835, 1837*; Pogg. Ann. 41, p. 153*. — [3]) De la Rive, Pogg. Ann. , p. 387, 1841*. — [4]) Jacobi, Pogg. Ann. 70, p. 105, 1847*. — [5]) Poggen-rff, Pogg. Ann. 70, p. 201, 1847*.

631 Unter Explosion[1]) findet die Wiedervereinigung der Gase statt, wenn man eine Säule von 50 Elementen zu ihrer Entwickelung benutzt und als Elektroden folgende Metalle verwendet:

Positiv: Platin, negativ: Platin, Kohle, Eisen, Blei,
" Blei, Eisen, " Platin oder Kohle.

Die Explosion findet nicht statt, wenn man Elektroden verwendet von:

Positiv: Platin, negativ: Kupfer, Zink, amalg. Zink,
" Eisen, " Blei oder Messing,
" Blei, " Eisen,

oder wenn die positive Elektrode aus einem den Sauerstoff absorbirenden Stoff, Kupfer, Zink, Kohle besteht.

Zur Anstellung dieser Versuche verwendet Bertin[2]) eine umgekehrte Glocke, die unten durch einen Kork geschlossen ist, durch welchen zwei Platindrähte gehen, an welche grosse Platinplatten gelöthet sind. Ein oben und unten offenes Glasrohr geht durch den Kork nach unten in ein Reagirglas. Die obere Glocke wird mit verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{10}$) gefüllt. Wird der Strom von 50 Bunsen'schen Elementen durch die Platinelektroden geleitet, so sinkt die Säure in der Glocke explodirt, wenn dieselbe fast mit Knallgas gefüllt ist, das letztere und die Glocke wird in die Höhe geschleudert.

Mit 30 Bunsenschen Elementen findet keine Explosion statt; nur hört die Gasentwickelung in einem bestimmten Moment auf, in welchem sich die unten gebildeten Gase oben wieder vereinen, um so eher, je weniger dicht der Strom ist.

Ist das Wasser im Voltameter nicht sauer, und besteht die positive Platte aus Platin, die negative aus Platin, Kohle, Eisen, Kupfer, so vereinen sich bei fortdauerndem Strome die Gase langsam oberhalb der Elektroden, während sich unten das Wasser noch zersetzt, so dass in der Glocke stets ein gleiches Gasvolum bleibt.

Die Ursache dieser allmählichen Wiedervereinigung der Gase ist die Oxydation des Wasserstoffs durch das gleichzeitig gebildete Wasserstoffsuperoxyd, die Ueberschwefelsäure und das Ozon, sowie die katalytische Wirkung der Elektroden, welche bei platinirtem Platin besonders stark hervortritt. Vielleicht möchte auch die durch die starken Ströme bewirkte Temperaturerhöhung der Elektroden event. auch eine Funkenbildung an denselben die Wiedervereinigung der Gase befördern.

632 Enthält das zwischen Platin- oder Goldelektroden elektrolysirte Wasser Luft, so verbindet sich der Stickstoff derselben mit

---

[1]) Bertin, Compt. rend. 45, p. 820, 1857*; Pogg. Ann. 102, p. 4[illegible] 1857*. — [2]) Bertin, Mondes 46, p. 698, 1878*; Beibl. 2, p. 616*.

nem Theil des an der positiven Elektrode gebildeten Ozons und dem Wasser zu Salpetersäure, welche sich in dem umgebenden Wasser löst und bei Berührung mit dem an der negativen Elektrode auftretenden Wasserstoff Ammoniak bilden kann. Völlig durch Auskochen von Luft befreites Wasser giebt, wie Bucholz, Gruner und Davy nachgewiesen, niemals derartige Erscheinungen [1]), welche frühere Beobachter zu dem Glauben veranlassten, dass die Elektricität aus dem Wasser eine Säure und eine Basis bilden könnte [2]). Diese Meinung wurde häufig auch dadurch hervorgerufen, dass das elektrolysirte Wasser kleine Mengen von Salzen enthielt, welche gleichfalls durch den Strom zersetzt wurden. Schon in Achatbechern oder Glasröhren, oder bei Mengung mit Feldspath und Beryll nimmt das Wasser genügende Mengen dieser scheinbar unlöslichen Stoffe auf, um an den Elektroden die aus ihrer Zersetzung hervorgehenden Säuren und Basen zu liefern. In Gypsgefässen nimmt die Menge jener Stoffe wegen der leichteren Löslichkeit des Gypses bedeutend zu, während Wasser in reinen Goldbechern elektrolysirt nur die reinen Gase Wasserstoff und Sauerstoff giebt [3]). — Wird der Wasserzersetzungsapparat bei der Elektrolyse durch eine thierische Membran oder Fleisch in zwei Abtheilungen getheilt, so geben die darin enthaltenen Salze (Chlornatrium) stets zu Säure- und Alkalibildung Veranlassung.

Sind dem Wasser brenzliche Oele beigemengt, so entsteht durch 633
die Einwirkung der bei der Elektrolyse entwickelten Gase auf dieselben an der negativen Elektrode Kohlenwasserstoff, an der positiven Kohlenoxydgas [4]).

Ist Ammoniak im Wasser enthalten, so bildet sich an der positiven Elektrode Stickstoff, auch wohl Salpetersäure, indem das Ammoniak durch den daselbst ausgeschiedenen Sauerstoff oxydirt wird.

Enthält das Wasser Schwefelkohlenstoff, so oxydirt er sich an der positiven Elektrode zu Kohlensäure und Schwefelsäure, und giebt an der negativen Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoff [5]). Ein Stück Selen und Schwefel, um welches der als negative Elektrode dienende Platindraht gewickelt ist, verbindet sich nach Magnus [6]) mit dem Wasserstoff zu Selenwasserstoff und Schwefelwasserstoff, welche einen gelben oder rothen Niederschlag von Selen oder Schwefel absetzen. Aehnlich giebt Schwefelpulver, welches in saurem Wasser suspendirt ist, an der negativen Elektrode Schwefelwasserstoff, an der positiven Schwefelsäure [7]).

---

1) Bucholz, Gilb. Ann. 9, p. 452, 1801*. Davy, Phil. Trans. 1807, p. 1; Gilb. Ann. 28, p. 1*. Gruner, Gilb. Ann. 24, p. 85, 1806*. — 2) Pfaff, Gilb. Ann. 7, p. 519, 1801*. Simon, Gilb. Ann. 8, p. 36, 1801*. Arnim, ibid. p. 182*. Desormes, Ann. de Chim. et de Phys. 37, p. 303*; Gilb. Ann. 9, p. 28, 1801*; auch Nicholson, Carlisle, Pacchiani, Brugnatelli und Andere. — 3) Davy, l. c. — 4) Hisinger u. Berzelius, Gilb. Ann. 27, p. 296, 1807*. — 5) Becquerel, Compt. rend. 56, p. 237, 1863*. — 6) Magnus, Pogg. Ann. 17, p. 521, 1829*. — 7) Becquerel, l. c.

Setzt man zu dem der Elektrolyse unterworfenen sauren Wasser einfache, nicht zersetzbare Körper, z. B. Chlor, Brom, Jod, so vereinigen sie sich mit dem an der negativen Elektrode abgeschiedenen Wasserstoff zu Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff[1]), und man bemerkt an jener Elektrode keine oder nur eine sehr schwache Gasentwickelung. — Hat sich so im Chlorwasser Chlorwasserstoffsäure gebildet, so wird nachher auch diese zersetzt, und allmählich erscheint wieder Wasserstoff an der negativen Elektrode. An der positiven Elektrode bildet sich dann auch Chlorsäure und Ueberchlorsäure.

Bromwasser und Jodwasser geben nur Bromsäure und Jodsäure nicht aber die höheren Verbindungsstufen mit dem Sauerstoff[2]).

Enthält das Wasser Salpetersäure oder Uebermangansäure, so wird auch durch sie der Wasserstoff unter Bildung von Untersalpetersäure, oder von Manganoxydhydrat, welches sich bei Gegenwart von Schwefelsäure in der umgebenden Flüssigkeit löst, und unter zugleich stattfindender Entfärbung zu Wasser oxydirt. Je concentrirter jene Säuren sind, desto geringer wird die Gasentwickelung.

Mischt man dem der Elektrolyse unterworfenen Wasser unlösliche Sulfate, Carbonate, Arseniate, z. B. faserigen Malachit u. s. f., bei, so werden sie an der negativen Elektrode durch den in statu nascendi auftretenden Wasserstoff reducirt.

Bringt man gelbes chromsaures Bleioxyd auf eine Platinplatte, welche in destillirtem Wasser als negative Elektrode dient, so wird Chromsäure frei, die zur positiven Elektrode geht, und rothes zweibasisch chromsaures Bleioxyd bleibt an der negativen Elektrode. Dieselbe Wirkung hat eine Zinkplatte, auf welche man das gelbe Salz schüttet[3]).

Auch die in verdünnten Säuren sonst unlöslichen, ziemlich gut leitenden Verbindungen des Eisens mit Schwefel, $Fe_7 S_8$ (erhalten durch Glühen von Schwefelkies oder Zusammenschmelzen von Schwefel und Eisen), sowie krystallisirter Schwefelkies, nierenförmiger Wasserkies, Strahlkies werden als negative Elektroden in verdünnter Schwefelsäure (auch schon bei Verbindung mit einem Stück Zink in derselben) unter Schwefelwasserstoffentwickelung gelöst. Dagegen leitet derber Schwefelkies und krystallisirter Strahlkies nicht; sie werden auch nicht gelöst[4]).

Die in Schwefelammonium unlöslichen, aus sauren Lösungen durch Schwelwasserstoff gefällten Schwefelmetalle, ebenso die natürlichen Schwefelkupferverbindungen und Bleiglanz werden bei Combination mit Zink zu einem Element in verdünnten Säuren oder als negative Elektroden durch den elektrolytischen Wasserstoff vollständig zu Metall reducirt.

---

[1]) E. Becquerel, Archives 1, p. 381*; Dove's Repert. 8, p. 27. — [2]) Riche, Compt. rend. 46, p. 348, 1858*. — [3]) Becquerel, Compt. 63, p. 5, 1866*. — [4]) Meidinger, Dingl. J. 148, p. 360, 1858*.

Wendet man bei der Elektrolyse des reinen oder schwefelsauren 634
ssers statt der Platinelektroden Platten aus leichter oxydirbaren Melen als positive Elektroden an, so werden dieselben durch den auftreden ozonisirten Sauerstoff oxydirt.

Senkt man z. B. in reines Wasser oder verdünnte Schwefelsäure berdrähte als Elektroden, so wird der positve Draht schwarz durch dung von Silbersuperoxyd[1]). Enthält das Wasser geringe Beimengen von Salzen, so löst sich daselbst ein wenig Silber durch die ichzeitig mit dem Sauerstoff abgeschiedene Säure und gelangt so allhlich an die negative Elektrode, wo es sich in dendritischen Formen Nadeln ansetzt.

Eine positive Bleielektrode bedeckt sich mit Bleisuperoxyd. Pallan läuft als positive Elektrode in schwach schwefelsaurem Wasser warz an. Es bildet sich Palladiumsuperoxyd, PdO_2. Osmium liefert niumsäure, OsO_4, Thallium schwarzes Trioxyd, Aluminium ein Subd (vergleiche §. 600); Ruthenium oxydirt sich, Osmiumiridium löst als positive Elektrode in Natronlösung auf[2]).

Gold löst sich als positive Elektrode zu Goldhydroxyd[3]). Führt 635
schwammiges Gold, welches beim Einfliessen einer Lösung von dchlorid in einen grossen Ueberschuss einer siedenden Lösung von lsäure erhalten wird, in einer Platinschale mittelst eines Platindrahin den Schliessungskreis als positive Elektrode ein, so löst es sich verdünnter Schwefelsäure schnell auf; die negative Elektrode belägt mit Gold und aus der Lösung scheidet sich bald ein schwarzues Pulver ab[4]).

Auch auf Goldplatten, denen in Wasser, welchem ein paar Tropfen hwefelsäure oder Salpetersäure zugesetzt sind, eine feine Platinspitze negative Elektrode gegenübergestellt ist, bildet sich beim Hindurchten des Stromes von 4 bis 8 Elementen eine röthliche Färbung, welche im Trocknen in eine Anzahl concentrischer, in dem Sonnenlichte schnell, diffusen Lichte langsamer blauviolett werdender Ringe übergeht. alkalischen Flüssigkeiten, auch ammoniakalischem Wasser erscheinen e Ringe weniger ausgebildet. Salpetersäure erfüllt sich bei der Eleklyse zwischen Goldelektroden mit einem bläulichen Niederschlage. In osphorsäure, Kalilauge, Ueberschwefelsäure, selbst bei einem Gehalt Wasserstoffsuperoxyd, löst sich das Gold nicht. Da es in Schwefelure, Wasser, Salpetersäure auch gegen Ozon indifferent ist, ist die ösung durch die Einwirkung der unmittelbar bei der Elektrolyse aufetenden Ionen, nicht der in der Lösung sich bildenden secundären Procte bedingt[5]).

---

1) Ritter, Gilb. Ann. 2, p. 82, 1799*. — 2) Wöhler, Ann. d. Chem. u. arm. 146, p. 263, 375, 1868*. — 3) Bereits von Grotthus (Ann. de Chim. , p. 60, 1806*) beobachtet. — 4) Schiel, Pogg. Ann. 159, p. 493, 1876*. — Berthelot, Compt. rend. 89, p. 683, 1879*; Beibl. 4, p. 68*.

636 Durch die Bildung von Superoxyden kann man indirect die Menge des Ozons bestimmen, welche sich bei der Elektrolyse von schwefelsaurem Wasser vom specif. Gewicht 1,1 bildet. Die Mengen des an einer positiven Elektrode von Silber gebildeten Superoxydes, sowie die Menge des an der positiven Elektrode durch die Einwirkung der Schwefelsäure gelösten, eventuell an der negativen Elektrode niedergeschlagenen Silbers entsprechen unter 10⁰ dem an ersterer abgeschiedenen Ozon. Wasserstoffsuperoxyd wird in der Säure in so geringer Menge gebildet, dass es nicht in Betracht kommt. Ueber 10⁰ kann auch der gewöhnliche, inactiv auftretende Sauerstoff die positive Silberelektrode oxydiren [1]).

Kupferplatten geben an der positiven Elektrode gar kein Gas, sondern überziehen sich mit schwarzem Kupferoxyd, welches sich nur schwer in der umgebenden Säure auflöst. Bleiplatten überziehen sich in reinem Wasser mit Bleioxyd, in schwefelsaurem mit schwefelsaurem Bleioxyd [2]). Antimonplatten bedecken sich mit Suboxyd. Ein Stück Kohle als positive Elektrode oxydirt sich unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxydgas (s. w. u.). Ein Stück wasserfreies Bleioxyd, erhalten durch Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd, bedeckt sich als negative Elektrode in Wasser, welches $^1/_{100}$ Natron enthält, mit Bleisuperoxydhydrat [3]).

In allen diesen Fällen, wenn man z. B. in den Stromkreis zugleich mehrere Voltameter mit Kupfer-, Zink- und Platinelektroden einschaltet, bleibt die entwickelte Wasserstoffmenge vollkommen die gleiche; ein Beweis, dass obige Erscheinungen nur secundär sind und die Stoffe der Elektroden auf den reinen Vorgang der Elektrolyse keinen Einfluss haben [4]).

637 Der bei der Elektrolyse abgeschiedene Wasserstoff verbindet sich zuweilen mit der negativen Elektrode. Besteht dieselbe aus Antimon, so bildet sich braunschwarzer Antimonwasserstoff, besteht sie aus Tellur, so bildet sich Tellurwasserstoff, welcher sich in dem umgebenden Wasser mit rother Farbe löst. Kommt die Lösung sodann mit dem an der positiven Elektrode ausgeschiedenen Sauerstoff oder Wasserstoffsuperoxyd, resp. der Ueberschwefelsäure in Berührung, so wird der Wasserstoff zu Wasser oxydirt, und das Tellur scheidet sich in braunen Flocken, untermischt mit metallglänzenden Blättchen [5]), aus, welche man früher fälschlich für Tellurwasserstoff [6]) ansah.

Die Bildung anderer Wasserstoffverbindungen, von Platin, Gold, Silber, Zink, Zinn u. s. f., hat sich nicht bestätigt.

---

[1]) Rundspaden, Ann. d. Chem. u. Pharm. 151, p. 306, 1870*. — [2]) [illegible]nicke, Pogg. Ann. 141, p. 114, 1870*. — [3]) Poggendorff, Pogg. [illegible] p. 358, 1841*. — [4]) Faraday, Exp. Res. Ser. VII, §. 808 [illegible] [5]) Magnus, Pogg. Ann. 17, p. 521, 1829*. — [6]) Ritte[illegible] schrift, 1808, p. 210*. Davy, Phil. Trans. 1810, p. [illegible] p. 49*.

Zuweilen zerfallen Elektroden von edlen Metallen beim Durchgang 638
des Stromes, auch wenn sie nicht dabei oxydirt werden.

Als Brugnatelli[1]) vermittelst zweier Golddrähte den Strom einer Säule durch saures Wasser leitete, schwärzte sich namentlich die negative Elektrode, so dass er die Bildung eines Goldhydrürs vermuthete. In Natronwasser wurden beide Elektroden schwarz.

Ebenso fand Poggendorff[2]), wenn er vermittelst seiner Wippe (siehe das Cap. Polarisation) Ströme in derselben Richtung in schneller Aufeinanderfolge durch ein Voltameter mit Platinplatten leitete, dass sich entsprechend die Platte, an der der Wasserstoff erschien, mit pulverförmigem Platin bedeckte.

Leitet man nach de la Rive[3]) schnell ihre Richtung wechselnde Ströme, welche etwa durch einen Inductionsapparat erzeugt werden, durch ein Voltameter mit Elektroden von Platinblech, so bedecken sich letztere allmählich mit pulverförmigem Platin. — Schneller als Platin werden Gold- oder Palladiumelektroden verändert, von denen die ersteren sich mit einer gelbbraunen, letztere mit einer bläulichen pulverigen Schicht bedecken. In Knallgas gebracht, bewirken die mit solchen Ueberzügen versehenen Platten augenblicklich eine Detonation (bei Gold erst bei einer Temperatur von 50° C.). Unter dem Polirstahl nehmen sie wiederum völlig Metallglanz an. Elektroden von Kupfer, Silber, Blei verhalten sich ähnlich.

De la Rive schreibt diese Disaggregation der Metalle ihrer abwechselnden Oxydation und Reduction durch die unmittelbar nach einander an ihnen erscheinenden Gase Sauerstoff und Wasserstoff zu. Da indess auch bei gleichgerichteten Strömen, und zwar namentlich an der negativen Elektrode, dieselbe Erscheinung beobachtet wird, so kann auch die Zertheilung der Elektroden auf der starken Absorption des Wasserstoffs resp. auf einer eigenen mechanischen Wirkung des Stromes beruhen, wie sie sich auch z. B. beim Uebergange der Elektricität aus Platinspitzen in den fast luftleeren Raum der Geissler'schen Röhren beobachten lässt.

Die Platinplatten, welche in verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Weinsäure, in Lösungen von Alkalisalzen als positive Elektrode gedient haben, erlangen dadurch die Fähigkeit, die langsame Verbrennung des Knallgases zu Wasser, viel schwächer auch die Verbindung von Stickoxyd und Wasserstoff oder Stickstoff und Wasserstoff einzuleiten. Als negative Elektroden erlangen sie diese Eigenschaft viel weniger. Sie bewahren sie selbst nach dem Abwaschen mit Wasser, Abtrocknen und schwachem Glühen und nach längerem Verweilen in sauren und alkalischen Lösungen. Geringe Beimengungen, namentlich von ölbil-

---

[1]) Brugnatelli, J. de Phys. 62, p. 309, 1806*; Gilb. Ann. 23, p. 194*. — Poggendorff, Pogg. Ann. 61, p. 605, 1844*. — [3]) De la Rive, Compt. rend. p. 835, 1837*; Bibl. univ. 14, p. 375*; Pogg. Ann. 41, p. 156*, 45, p. 4??*.

dendem Gas und auch von Kohlensäure, Schwefel- und Phosphorwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Aether zum Knallgase verzögern die Wirkung. Dieselbe scheint nur durch eine Befreiung der Platten von den ihnen anhängenden Oberflächenschichten vermittelst der Elektrolyse bedingt zu sein, da man den Platten die gleiche Eigenschaft auch durch mechanische Reinigung ertheilen kann. Gold- und Platinplatten verhalten sich ähnlich[1]).

639 Bei der Elektrolyse verdünnter Säuren zwischen Kohlenelektroden disaggregirt sich ein Theil der positiven Elektrode und löst sich auf; namentlich bei Anwendung von Kalilauge färbt sich daselbst die Lösung unter Disaggregation; bei Ammoniak tritt keine Disaggregation ein; bei Baryt entsteht kohlensaurer Baryt.

Graphit giebt hierbei in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure Graphitsäure ($C_{11}H_4O_5$). In Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure können leicht grosse Mengen Graphit an der positiven Elektrode disaggregirt werden. — Bei Anwendung einer positiven Elektrode von Retortenkohle zeigt sich ebenfalls die Disaggregation bei der Elektrolyse mit 4 bis 6 grossen Bunsen'schen Elementen. An der positiven Elektrode entweicht wenig, an der negativen viel Gas.

Die Lösungen sind nach dem Filtriren nicht mehr braun. — Die disaggregirte Kohle ist eine schwarze Substanz von muscheligem Bruch, der eine glänzende Substanz beigemengt ist, welche in den alkalischen Lösungen kaum oder nicht auftritt und schon bei gewöhnlicher Temperatur sich mit Sauerstoff zu Mellithsäure und ihren Derivaten oxydirt. Diese schwarze Substanz wird von Bartoli und Papasogli[2]) Mellogen oder Mellitogen genannt. An der negativen Elektrode entwickelt sich Wasserstoff, an der positiven Kohlensäure, Kohlenoxyd und wenig Sauerstoff. Die Menge der letzteren Gase ist relativ klein; sie wächst bei grösserer Stromesdichtigkeit.

Bei Zersetzung von Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure entsteht ebenfalls Mellogen. — Phosphorsäure liefert ein Phosphomellogen[3]).

Schwach alkalischer Alkohol bräunt sich, die Kohle wird kaum angegriffen, etwas Aldehyd und Essigsäure, sowie Aldehydharz entsteht. Schwach alkalisches Glycerin giebt etwas Acroleïn und Acrylsäure und eine sehr kleine Menge einer zerfliesslichen Säure. Schwach angewärmtes Glycerin giebt dieselben Resultate bei reichlicherem Absatz von Kohle. Schwach alkalisches Phenol bräunt sich tief, am positiven Pol entsteht Wasserstoff, am negativen kaum Gas. Der Geruch verschwindet, ein schwarzer Absatz entsteht unter Corrosion der Kohle. — Ammoniakalische Lösungen geben eine 12 Proc. Stickstoff enthaltende schwarze Masse[4]).

---

[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. VI, 1834*. — [2]) Bartoli u. Papasogli, N. Cimento [3] 8, p. 278, 1880*, [3] 10, p. 274, 1881*; Beibl. 5, p. 201, 6, p. 117*. — [3]) Dieselben, N. Cimento [3] 10, p. 274, 1882*; Beibl. 6, p. 392*. — [4]) Millot, Bullet. Soc. chim. 37, p. 337, 1882*.

Sehr eigenthümliche Erscheinungen beobachtet man bei der Zersetzung von Wasser oder Salzlösungen unter Anwendung einer Elektrode von Quecksilber. Sie sind zuerst von Henry[1]), Gerboin[2]) und von Hellwig[3]) beobachtet worden. Ihre einfachste Form ist die folgende: 640

Bringt man einen Tropfen angesäuerten Wassers auf reines Quecksilber, welches mit dem negativen Pol der Säule verbunden ist, und taucht in das Wasser einen als positive Elektrode dienenden Draht, so zieht sich der Tropfen zusammen, seine Form nähert sich mehr als vorher der Kugelgestalt. Kehrt man die Verbindung um, so breitet sich der Tropfen auf dem Quecksilber aus. Legt man auf den Wassertropfen eine an einer Wage hängende Metallplatte, durch welche der Strom in den Tropfen geleitet wird, so hebt und senkt sich dieselbe bei entsprechend wechselnder Stromesrichtung[4]).

Hängt man an eine Wage eine auf verdünnter Säure oder Wasser ruhende amalgamirte Metallplatte, so ist, wenn ein Strom durch die Säure und die Platte geleitet wird, durch welche die Platte oxydirt wird, die Kraft zum Abreissen derselben von der Säure und dem Wasser kleiner, als nach Unterbrechung des Stromes, namentlich bei Anwendung von Wasser[5]).

Der Grund hiervon liegt darin, dass im ersten Falle durch den am Quecksilber aus dem Wasser elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff die stets etwas oxydirte Oberfläche desselben völlig metallisch wird, und sich so die Adhäsion des Wassers an das Quecksilber vermindert, und bei ganz reinem Quecksilber durch die Bekleidung desselben mit einer Schicht von Wasserstoff die capillare Spannung an der Grenzfläche der verdünnten Säure und des Wassers wächst, wie Quincke[6]) gezeigt hat (siehe weiter unten). Im zweiten Fall oxydirt der am Quecksilber erscheinende Sauerstoff des Wassers die Oberfläche desselben, und die Adhäsion des Wassers nimmt dadurch zu; die capillare Spannung nimmt ab.

Dass dieses Phänomen ganz secundär ist, und durchaus nicht direct mit der Bewegung der Elektricität zusammenhängt, ersieht man daraus, dass es sich auch ganz ohne Anwendung derselben hervorrufen lässt. Bringt man z. B. nach Paalzow[7]) in den Wassertropfen auf dem Quecksilber ein Krystallkörnchen von unterschweflichtsaurem Natron, so wird hierdurch die Oberfläche des Quecksilbers, wie durch den elektrolytischen Wasserstoff, desoxydirt, und der Wassertropfen zieht sich zusammen. Dagegen wird durch Hinzufügen von Chromsäure zum Wasser das Quecksilber oxydirt, es belegt sich mit einer

---

[1]) Henry, Nichols. J. 4, p. 223*; Gilb. Ann. 6, p. 370, 1800*. — [2]) Gerboin, Ann. de Chim. 41, p. 196*; Gilb. Ann. 11, p. 340, 1801*. — [3]) Hellwig, Gilb. Ann. 32, p. 289, 1809*. — [4]) Erman, Gilb. Ann. 32, p. 261, 1809*. — [5]) Sabine, Phil. Mag. [5] 2, p. 481, 1876*. — [6]) Quincke, Pogg. Ann. 139, p. 70, 1870; 153, p. 192, 1874*. — [7]) Paalzow, Pogg. Ann. 104, p. 419, 1858*.

Schicht von Quecksilberoxydul und Chromoxyd, und eine Ausbreitung des Tropfens zeigt sich demgemäss.

641 Bringt man einen Quecksilbertropfen in verdünnte Schwefelsäure und verbindet ihn mit dem positiven Pole der Säule, so breitet er sich gegen die in die Schwefelsäure zur Seite des Tropfens gesenkte negative Elektrode hin aus, indem er sich dort mit einer Schicht von Oxydul überzieht. Das letztere verbindet sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Salze; die Oxydhülle bricht, die Oberfläche des Quecksilbers wird blank, und es zieht sich wieder zusammen, um unter Bildung einer neuen Oxydhülle sich wieder auszudehnen u. s. f. Dabei geräth das Quecksilber in regelmässige Oscillationen. Zugleich finden Wirbel in der Säure statt, welche von der negativen Elektrode zum Quecksilber, und von da auf beiden Seiten zur Elektrode zurückfliessen.

Ganz ähnliche Wirbel erhält man nach Paalzow (l. c.) auch ohne Anwendung des galvanischen Stromes, wenn man z. B. neben Quecksilber, welches sich unter verdünnter Schwefelsäure befindet, ein Stückchen doppeltchromsaures Kali bringt. Das Quecksilber verlängert sich gegen den Krystall unter Oxydation, springt wieder zurück, und das Wasser geräth in Wirbel.

Giesst man in ähnlicher Weise auf Quecksilber einen Tropfen Salpetersäure (mit 1 Vol. Wasser), so breitet er sich aus, indem sich die Quecksilberoberfläche oxydirt. Taucht man aber einen Eisendraht durch die Säure in das Quecksilber, so zieht sie sich zusammen, indem nun durch den zwischen Eisen und Quecksilber entstehenden Strom an letzterem Wasserstoff entwickelt wird und sich seine Oberfläche reinigt.

Uebergiesst man Quecksilber eine Linie hoch mit Kochsalzlösung und bringt darauf einen kleinen Krystall von Kupfervitriol, so wird, wenn man einen Draht von Eisen (Kupfer, Blei oder Wismuth) durch die Salzlösung in das Quecksilber taucht, seine Oberfläche (durch den entwickelten Wasserstoff) blank, und der Vitriolkrystall geräth in wirbelnde Bewegungen. Er löst sich dann viel schneller, als ohne den Draht, indem die bei seiner Auflösung ihn umgebende Lösung durch den Strom beständig zersetzt und entfernt wird, und das Kupfer derselben sich zum Quecksilber, die Säure und der Sauerstoff zum Draht wenden [1]).

642 Man rechnete diese Erscheinungen, welche nur secundär durch die oxydirenden und reducirenden Wirkungen der durch den Strom abgeschiedenen Bestandtheile des Wassers resp. durch die durch sie bewirkten Aenderungen der Capillaritätsconstante hervorgerufen sind, früher unmittelbar zu den directen Wirkungen des Stromes, legte ihnen der

---

[1]) Runge, Pogg. Ann. **8**, p. 107, 1826*. Aehnliche Erscheinungen am **15**, p. 95; **16**, p. 304; **17**, p. 472*.

halb grosse Wichtigkeit bei und verfolgte sie nach allen Richtungen. Die vielen in dieser Beziehung angestellten Versuche, bei denen man die Elektroden in verschiedener Weise neben Quecksilbertropfen eintauchte, haben jetzt durch ihre einfache Erklärung viel von ihrer Bedeutung verloren. Es genüge deshalb, nur noch die folgenden in ihrer äusseren Erscheinung interessanten, auf dieselben Ursachen zurückzuführenden Experimente zu erwähnen.

Füllt[1]) man eine horizontale Glasröhre von $^1/_2$ Linie Weite mit saurem Wasser und bringt in die Mitte einen etwa 3 bis 4 Linien langen Quecksilbertropfen, so breitet er sich beim Hindurchleiten des Stromes gegen die negative Elektrode hin aus. Das saure Wasser drängt sich zwischen die Wände der Röhre und das Quecksilber. Beim Oeffnen des Stromes tritt das Quecksilber zum Theil wieder zurück. Lässt man den Strom länger geschlossen, so rückt das Quecksilber immer mehr gegen die negative Elektrode vor und zieht sich von der positiven, wo es blank bleibt, zurück. Es platzt dann auch die Oxydschicht an der Seite des Quecksilberfadens gegen die negative Elektrode hin, wenn sie eine gewisse Dicke erreicht hat, und das Quecksilber springt zu einem Tropfen zusammen, der aber jetzt der negativen Elektrode näher liegt als vorher. Dann beginnt das Spiel von Neuem u. s. f. So wandert das Quecksilber allmählich zur negativen Elektrode, während das Oxyd am Glasrohre hängen bleibt.

Befindet sich der Quecksilbertropfen in der Biegung eines mit der verdünnten Säure erfüllten URohres, die er gerade erfüllt, so sammelt sich in Folge des analogen Verhaltens die Säure allmählich in dem die positive Elektrode enthaltenden Schenkel an[2]).

Füllt[3]) man entsprechend ein Uförmiges Rohr, dessen Schenkel resp. 0,5 und 0,1 Zoll Durchmesser haben, mit Quecksilber, giesst auf dasselbe in dem engeren Schenkel Wasser und berührt das Quecksilber im weiteren Schenkel mit dem positiven, das Wasser im engeren mit dem negativen Leitungsdraht, so steigt das Quecksilber in letzterem, da seine Oberfläche sich oxydirt und nicht mehr wie vorher die Capillardepression zeigen kann. — Es ist kein Grund vorhanden, hierin den Beweis finden zu wollen, dass die Capillaritätserscheinungen durch Elektricität bedingt seien.

Bringt[4]) man ebenso in concentrirte Schwefelsäure zwischen zwei 643
mit den Polen der Säule verbundene Platindrähte einzelne Quecksilber-

---

[1]) Erman, l. c. — [2]) Sabine, Phil. Mag. [5] 2, p. 481, 1876*. — [3]) Draper, Phil. Mag. [3] 26, p. 185, 1845*; Pogg. Ann. 67, p. 284*. — [4]) Herschel, Phil. Trans. 1824, p. 162*; Ann. de Chim. et de Phys. 28, p. 280*. Pfaff, Schweigg. J. 48, p. 190, 1826*. Nobili, Bibl. univ. 35, p. 261*; Schweigg. Journ. 54, p. 40, 1828*. Vergl. auch Sérullas, Ann. de Chim. et. de Phys. 43, p. 192* und Davy, Phil. Trans. 15, p. 135*. Auch Wright, Phil. Mag. [4] 19, p. 129, 1860*.

, so oxydirt sich jede
und dehnt sich gegen
n abgeschiedenen W
unter Reduction seiner
auf der ersten Seite
vefelsaures Salz verwa
zusammen. Ist dabe
end, so schreitet er ge
aus und gelangt so
Ist der Boden des Gef
sein Schwerpunkt sei

Bringt man in eine Salz
m Durchmesser, stellt etw
ht als negative und dicht
as positive Elektrode auf, so
aus, bis er den negativen Dr
als negative Elektrode, die O
sich wieder zusammen und d
geräth so in regelmässige S
Sternes mit wechselnder Rich

Giesst man in die Biegu
Glasrohres[1]) reines Quecksilb
res verdünnte Schwefelsäure
oder Golddrähte, die mit der
das Quecksilber in dem mit d
negative Elektrode. An dem
bleibt blank. Zugleich tanz
vertheilt sind, auf und ab.
silber als positive Elektrode
flacher, und es findet keine I
den Platindraht in letzterem
laufen alle Sägespäne plötzlic
sich an den Draht. Hebt man
plötzlich wieder die Späne n

4 Senkt man an den Ränd
z. B. von Glaubersalz, befindlic
ten ihrer Oberfläche zwei m
drähte so in die Salzlösung
wenig über der Oberfläche d
Tropfen an dem der negativ
ner Oberfläche, welchen wir,

---

[1]) Gerboin, l. c.

ode dient, mit dem Buchstaben P bezeichnen wollen. Dann gehen von iesem Punkte Strömungen auf der Oberfläche des Tropfens zu dem unkte N der Oberfläche zunächst dem positiven Drahte hin, und die alzlösung geräth in Wirbel[1]). Von Punkt N gehen auch Ströme aus, ber schwächere, welche ganz verschwinden, wenn sich das gebildete xyd bis zum Punkte N ausbreitet, welche aber hervortreten, wenn man iese Ausbreitung hindert, indem man eine Glasplatte zwischen P und N bis auf die Oberfläche des Quecksilbers hinabsenkt und so das von P ich ausbreitende Oxyd auffängt. — Wenn man die positive Elektrode ehr nahe bis an das Quecksilber bringt, und die negative entfernter teht, so dass die Dichtigkeit des Stromes an ersterer bedeutender ist, nd sich das metallische Radical des Salzes, z. B. Natrium, unter der Elektrode in N in grösserer Dichtigkeit ausscheidet, oder auch, wenn man auf irgend eine Weise Natrium in das Quecksilber hineinbringt, so ind die von N ausgehenden Strömungen bedeutender. Ist viel Natrium im Quecksilber, so verschwinden die von P kommenden Ströme mmer mehr. — Das Natrium kann man hierbei direct in das Quecksilber bringen, oder auch nur den positiven Draht in dasselbe für kurze Zeit senken, wo dann der Strom an dem jetzt als negative Elektrode lienenden Quecksilber genügende Mengen Natrium ausscheidet. — Zusätze von Kalium, Barium, Zink, Blei, Antimon ertheilen dem Quecksilber dieselbe Eigenschaft wie Natrium; nicht aber Kupfer, Gold, Silber. Es sind also nur die Metalle wirksam, welche elektropositiver sind als Quecksilber.

Hier ändern wiederum die Abscheidungen von Oxyd auf der einen, von Natrium auf der anderen Seite die Oberflächen des Quecksilbers und veranlassen durch ihre gegenseitigen Einwirkungen, sowie ihre Einflüsse auf die Adhäsionsverhältnisse der Oberfläche des Quecksilbers die Bewegungen. Beide Stoffe breiten sich von den Punkten N und P aus, indem ihre Bildung fortschreitet; das Natrium vielleicht auch dadurch, dass das gebildete Natriumamalgam stark positiv gegen das umgebende Quecksilber ist, und die zwischen beiden entstehenden Ströme daher unter Zerstörung des Amalgams aus der Lösung Natrium in den umliegenden Quecksilberschichten abscheiden. Das Amalgam wird zugleich auch durch den Einfluss des Wassers oxydirt und muss daher in grösserer Dichtigkeit gebildet werden, um diesem Einflusse zu widerstehen. Je nachdem es sich weiter oder weniger weit ausbreiten kann, ohne hierdurch gelöst zu werden, greift die Strömung vom Punkt N oder P weiter um sich. — Mit dem Elektromagnetismus[2]) haben diese Strömungen durchaus nichts zu thun.

Hat sich auf dem Quecksilber um den Punkt P herum eine Oxydschicht gebildet, und senkt man den negativen Poldraht am Punkte P

---

[1]) Siehe Citat 4 auf S. 567. — [2]) Schweigger, Schweigg. J. 48, p. 324. 1826*.

s Quecksilber ein, so
Elektrode. Die Oxyd
:

Lösungen von Salzen
lle, Kalium u. a., absc
Metalle abscheiden,
Punkte *N* nur am A
die mit der Bildung
gung.
Ein unter Zuckerlösu
muth, giebt ebenfalls
sphorsäure auch den S
Dass man mit Hülfe
einer Magnetelektrisirmac
selbstverständlich. Der O
lichkeit der chemischen A
Schliessungsstrom [1]).

46 Analog verhält sich
oder Zinn, welches mit ei
von Cyankalium bedeckt
von der negativen zur pc
zweiten Falle.
Lässt man auf gesc
chen Cyankalium schmelz
trode, während die positiv
man eine Ausbreitung des

47 Diese Bewegungen k
anlassung geben. Gore [3]
Glas oder Guttapercha c
1 bis 3 Zoll Durchmesser
1/4 Zoll Breite. Das Gan
allzu concentrirten Lösun
von 1 Thl. Cyansilber unc
Blausäure (1/5)] bedeckt,
dem positiven, die ringför
(zwei Grove'schen Eleme
Erhebungen und Windun

---

[1]) Vergl. L. Daniel, C
Pogg. Ann. 131, p. 150, 186
Siehe daselbst auch Versuch
log den früher beschriebene
24, p. 401 u. 403, 1862*. S

efässes hinbewegten und zugleich zur Bildung eines Tones Veranng gaben, der bald aufhörte, indess bei zeitweiliger Umkehrung des mes und nachheriger Wiederherstellung seiner Richtung wieder herat. Mit Zunahme des Widerstandes des Schliessungskreises bei eren kleineren Elementen wurden bei sonst gleichen Verhältnissen chwingungen breiter, der Ton tiefer; ebenso wenn in den Schliesskreis eine Inductionsspirale eingeschaltet war; sie wurden enger, Ton höher, wenn dieselbe mit einer in sich geschlossenen, zweiten ale umgeben wurde.

Gore glaubt hieraus ableiten zu können, dass der galvanische m aus elektrischen Vibrationen oder successiven Impulsen bestehe. iegt indess viel näher, die Erscheinungen in der Weise zu deuten, , wenn durch die elektrolytischen Processe die Adhäsionsverhältnisse chen dem Quecksilber und dem Elektrolyt geändert werden, und Quecksilber dadurch seine Gestalt verändert, der Leitungswiderstand Schliessungskreises sich vermehrt. Je grösser hierbei die Verminng der Stromintensität ist und je schneller sie erfolgt, desto schnelnimmt das Quecksilber seine frühere Gestalt wieder an, desto schnelerfolgen die Vibrationen; so also wenn der Gesammtwiderstand des iessungskreises klein ist. Treten bei der Veränderung des Widerdes in Folge der Bewegung des Quecksilbers Inductionsströme in r in den Schliessungskreis eingeschalteten Inductionsspirale auf, die ursprünglichen Strome gleichgerichtet sind, so erfolgt seine Schwäng langsamer und die Vibrationen sind es ebenfalls. Eine die Inionsspirale umgebende geschlossene Nebenspirale vermindert diese kung und so erfolgen die Schwingungen schneller. — Die analogen hältnisse ergeben sich dann auch beim Einlegen eines Eisenkernes in Inductionsspirale u. s. w.

Aehnliche Erscheinungen zeigen sich, wenn man auf filtrirte, an 648
gelösten Metalle ziemlich reichhaltige Amalgame von Kupfer, Zink, imon, Zinn, Blei, deren Oberflächen von schwimmenden Metallpartirauh erscheinen, Tropfen von so verdünnter Salpetersäure tropft, sich kein Gas entwickelt[1]. Die Tropfen ziehen sich zusammen, ei die entblösste Quecksilberoberfläche blank und glatt wird, dehnen dann wieder aus u. s. f. Der Reihe der erwähnten Metalle nach n hierbei die Salpetersäure immer verdünnter genommen werden (1 15 Tropfen auf 30 g Wasser). Andere verdünnte Säuren verhalten sich lich. — Amalgame von Platin, Gold und Silber, die gegen Quecker elektronegativ sind, zeigen die Bewegungen nicht. Wird der such mit Bleiamalgam unter einer mit Sauerstoff statt mit Luft geten Glasglocke vorgenommen, so werden die Bewegungen lebhafter regelmässiger; unter Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff, Leuchtgas

1) R. Sabine, Phil. Mag. [5] 6, p. 211, 1878*; Beibl. 2, p. 613*.

mgruppen zerfällt, oder auch das Lösungswasser zersetzen und sich dem Wasserstoff desselben zu der Säure des zerlegten Salzes ver-
den kann, wobei die entsprechende Sauerstoffmenge frei wird. Auch
nen beide Processe je nach der Stromesdichtigkeit und der Concen-
tion der Lösung neben einander her gehen und der Sauerstoff auf die
ducte des Zerfalls des negativen Ions einwirken und sie weiter oxydi-
. Auch können Einwirkungen auf die Elektroden eintreten u. s. f.
e diese secundären Erscheinungen haben mit dem eigentlichen elek-
lytischen Processe nichts zu thun und sind für den physikalischen
gang nicht entscheidend.

Wir erwähnen deshalb nur kurz einige der wesentlichsten Resultate
diesem Gebiete und schreiben auch hier die Molecularformeln in
sivschrift.

Für die Salze der Fettsäurereihe hat zuerst Kolbe[1]) die Vorgänge
der Elektrolyse studirt. Er benutzte eine durch einen porösen Thon-
nder in zwei Abtheilungen getheilte Zersetzungszelle. Auf den Thon-
nder war eine Glasglocke mit Gasleitungsrohr aufgekittet. Da es
nur auf die chemischen Zersetzungsproducte ankam, brauchte der
fluss der gewöhnlichen und der elektrischen Diffusion nicht beachtet
werden.

Ameisensaures Kali zerfällt primär in K und $HCOO$. Ersteres 651
bt an der positiven Elektrode mit dem Lösungswasser Kali und Was-
stoff, letzteres wirkt auf das Lösungswasser. 2 Mol. $HCOO$ geben
1 Mol. H_2O wiederum Ameisensäure und Sauerstoff. Letzterer kann
Wasserstoff eines Theiles der $HCOO$-Gruppe zu Wasser oxydiren,
dass Kohlensäure frei wird[2]).

---

[1]) Kolbe, Ann. d. Chem. u. Pharm. **64**, p. 236, 1847*. — [2]) Brester,
rchiv. néerland. des Sciences exactes 1866, **1**, p. 296*; Archives Nouv. Sér.
8, p. 60, 1866*. Bourgoin (Ann. de Chim. et de Phys. [4] **14**, p. 157, 430,
868*, **21**, p. 264, 1870*, **22**, p. 361, 1871*) hat eine Reihe von Lösungen von
rganischen Salzen und Säuren elektrolysirt. Der Apparat bestand aus einem
raduirten Rohre, welches an seinem unteren Ende von einer kleinen Oeff-
ung von 0,3 bis 0,4 mm Durchmesser durchbohrt und oben durch einen Kaut-
hukkork geschlossen war, durch den eine Glasröhre zur Ableitung der ent-
ickelten Gase, ein fast capillarer Heber zum Ablassen von Proben der Flüs-
gkeit, und endlich ein als positive Elektrode dienender Platindraht ging.
as Rohr stand in einem zweiten, so dass bei Füllung beider Röhren mit je
ccm Flüssigkeit das Niveau im äusseren Rohr etwas höher war, als im inne-
en. In ersterem befand sich die positive Elektrode. Den Lösungen wurden
ährend des Versuches mehrere Male Proben von je 5 ccm zur Analyse ent-
ommen. Indess möchte die Mischung der an den Elektroden veränderten
lüssigkeiten bei diesem Apparate durchaus nicht völlig vermieden und nicht
cher sein, ob die Bestandtheile der genommenen Proben auch den ganzen
urch die Elektrolyse abgeschiedenen Mengen der Ionen proportional sind,
elche allmählich durch die Flüssigkeit diffundiren. Deshalb dürfte sich die
rscheinung der ungleich schnellen Wanderung der Ionen, die für einfachere
erbindungen quantitativ ganz sicher festgestellt ist, aus diesen Versuchen nicht
it genügender Sicherheit ergeben. Auch Bunge, Chem. Ber. **9**, p. 1598,
876*.

Essigsaures Kali zerfällt primär nach der Formel $K + CH_3 COO$. Entweder theilt sich die letztere Gruppe in Kohlensäure, CO_2 und in CH_3, von dem sich 2 Mol. zu $C_2 H_6$, Dimethyl, vereinen, oder es bildet sich Essigsäure und Sauerstoff, welcher einen Theil des Dimethyls zu Aethylen oxydiren kann. Zugleich entsteht noch secundär Ameisensäure und essigsaures und ameisensaures Methyl. Die Elektrolyse ist von Kolbe zuerst ausgeführt [1]).

Die secundären Producte bilden sich nach Bourgoin wesentlich in alkalischen Lösungen.

Baldriansaures Kali zerfällt primär nach der Formel $K + C_4 H_9 COO$. Ganz analog den Processen bei der Elektrolyse des essigsauren Kalis entsteht Kohlensäure und Dibutyl ($C_8 H_{18}$) resp. Baldriansäure. Bei weiterer Fortführung der Elektrolyse wird das Dibutyl zu Isobutylen und Wasser oxydirt [2]).

Capronsaures Kali, $K + C_5 H_{11} COO$, in concentrirter Lösung elektrolysirt, liefert an der positiven Elektrode nach Brazier und Gossleth [3]) analog Diamyl ($C_{10} H_{22}$).

Oenanthylsaures Kali zerfällt primär in K und $C_6 H_{13} COO$ und giebt ebenso Dicaproyl ($C_{12} H_{26}$) [3]).

Im Allgemeinen bildet sich also durch die Elektrolyse des Salzes einer der Fettsäurereihe angehörigen Säure, $C_n H_{2n} O_2$, an der positiven Elektrode durch die secundäre Oxydationswirkung des gleichzeitig abgeschiedenen Sauerstoffs der gleiche Körper, $C_n H_{2n+2}$, welcher auch durch Behandeln des Jodids des Alkoholradicals, $C_n H_{2n+1} J$, mit Zink erhalten wird.

Bei der Elektrolyse gemischter Salze von zwei fetten Säuren, z. B. von baldriansaurem und önanthylsaurem Kali, entsteht neben Dibutyl und Dicaproyl auch Butyl-Caproyl; bei der Elektrolyse von essigsaurem und önanthylsaurem Kali entsteht Methyl-Caproyl nur in kleiner Menge [4]).

652 Bei der Elektrolyse der Salze der mehrbasischen Säuren, n Me + S, wo Me ein einwerthiges Metall darstellen möge, treten dieselben Erscheinungen ein; auf 1 Aeq. des gleichzeitig im Stromkreise zersetzten Chlorkaliums wird 1 Me und $\frac{1}{n}$ S aus den Salzen abgeschieden. Der Complex S zerfällt unter eventueller Polymerisirung seiner Bestandtheile oder wirkt auf das Wasser.

Hierüber sind namentlich von Kekulé [5]) Versuche angestellt worden.

---

1) Kolbe u. Kempf, J. f. prakt. Chem. N. F. 4, p. 46, 1871*. — 2) Nach Brester besteht das an der positiven Elektrode abgeschiedene Gasgemenge aus 52,9 Vol. Kohlensäure, 37,4 Vol. Isobutylen und 9,7 Vol. Sauerstoff; ein Verhältniss, welches jedenfalls mit der Stromesdichtigkeit sich ändern kann. — 3) Brazier und Gossleth, Ann. d. Chem. u. Pharm. 75, p. 265, 1850*. — 4) Wurtz, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 44, p. 291 u. flgde., 1855*. — 5) Kekulé, Ann. d. Chem. u. Pharm. 131, p. 79, 1864*.

Bernsteinsaures Natron, $\frac{1}{2}[Na_2 + C_2H_4(COO)_2]$, in einem dem be'schen ähnlichen Apparat elektrolysirt, giebt an der negativen trode durch secundäre Wirkung des Natriums auf das Wasser Natron Wasserstoff; an der positiven Elektrode zerfällt die Gruppe $C_2H_4(COO)_2$ ethylen, C_2H_4, und Kohlensäure[1]). Bei weiterer Elektrolyse entsteht Sauerstoff.

Fumarsaures Natron, $\frac{1}{2}[Na_2 + C_2H_2(COO)_2]$, giebt an der ativen Elektrode Natrium, welches mit dem Lösungswasser Wasser- f und Natron bildet; der Wasserstoff kann sich zum Theil daselbst ndär mit der Fumarsäure zu Bernsteinsäure verbinden. An der posi- en Elektrode zerfällt die Gruppe $C_2H_2(COO)_2$ in Acetylen und Koh- säure.

Aehnlich verhalten sich die Salze der isomeren Maleinsäure.

Brommaleinsaure Salze scheinen nach Kekulé analog an der sitiven Elektrode Bromacetylen zu geben, welches sich indess mit em Theile des Sauerstoffs weiter zu Bromwasserstoff und Kohlenoxyd ydirt.

Benzoesaures Kali liefert nach Brester an der positiven Elek- de Benzoesäure und Sauerstoff. Nach Bourgoin wird auch weiter was Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd, bei Zusatz von Kali auch etylen gebildet. Zugleich ist ein Geruch nach Bittermandelöl bemerk- r. Phenol bildet sich nicht.

Zimmtsaures Natron giebt nach Brester durch die secundäre ydation eines Theiles der Zimmtsäure an der positiven Elektrode ttermandelöl und Kohlensäure.

Milchsaures Kali liefert nach Kolbe (l. c.) Kohlensäure und dehyd; nach Brester an der positiven Eektrode etwa nur halb so l Gas, als an der negativen. Das Gas enthält viel Kohlensäure neben nig Sauerstoff. Auch scheidet sich eine harzige Masse ab.

Aepfelsaures Kali giebt an der positiven Elektrode nur $\frac{2}{9}$ so l Gas, als an der negativen; es besteht aus Kohlensäure, Sauerstoff, hlenoxyd und aus einer flüchtigen Säure. Allmählich bräunt sich ch die Lösung (Brester und Bourgoin).

Malonsaures Kali liefert an der positiven Elektrode die freie ure und Kohlensäure, das entstandene Methylen wird wahrscheinlich rch den Sauerstoff oxydirt; an der negativen Elektrode entweicht asserstoff[2]).

Itaconsaures Kali giebt in ganz concentrirter Lösung an der sitiven Elektrode Kohlensäure und Allylen, welches indess ammoniaka-

---

[1]) Vergleiche auch Kolbe, Ann. d. Chem. u. Pharm. **113**, p. 244, 1860* d Bourgoin, l. c. — [2]) H. v. Miller, J. f. prakt. Chem. N. F. **19**, p. 328, 79*. Bourgoin, Compt. rend. **90**, p. 608, 1880*.

lische Silberlösung nur schwach fällt, sowie auch Acrylsäure und eine leicht schmelzbare, nicht flüchtige Säure [1]).

Citraconsaures und mesaconsaures Kali verhalten sich ähnlich, nur fällt das erhaltene Allylen Silberlösung. Deshalb wird der schwache Silberniederschlag durch das bei der Elektrolyse des itaconsauren Kalis erhaltene Allylen auf vorherige Bildung von Mesaconsäure geschoben [2]).

Weinsaures Kali giebt an der positiven Elektrode einen Absatz von doppelt weinsaurem Kali, ausserdem Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sauerstoff, bei Zusatz von Kali Dimethyl (Bourgoin).

Saures oxalsaures Kali liefert durch die Oxydation der Oxalsäure an der positiven Elektrode neben Sauerstoff noch Kohlensäure [3]).

653 Aetherschwefelsaures Kali. Die Lösung wurde von Hittorf (l. c. §. 604) elektrolysirt. In der Lösung an der positiven Elektrode wurde Kali und Schwefelsäure bestimmt. Nach Abzug der dem ersteren im Salz entsprechenden Menge Schwefelsäure fanden sich noch 2 Aeq. (1 Mol.) Schwefelsäure zu viel. Das Salz ist also für den elektrolytischen Process nach der Atomformel $K + SO_2 . OC_2H_5 . O$ zusammengesetzt.

Guthrie [4]) hat dasselbe Salz in einem durch einen Thoncylinder in zwei Abtheilungen getheilten Gefässe elektrolysirt.

An der negativen Elektrode wurde Wasserstoff frei, Kali trat auf. Bestand die positive Elektrode aus Platin, so wurde die Lösung sauer und Sauerstoff sowie Oxydationsproducte des Aethyls, Aldehyd, Kohlensäure, entwichen. An einer amalgamirten Zinkplatte bildete sich eine nicht leitende Haut, die Guthrie als aus ätherschwefelsaurem Zinkoxyd bestehend ansah, welche aber nach Hittorf wahrscheinlich gebildet war, indem aus dem Thoncylinder, der die negative Elektrode enthielt, Kali zur positiven Elektrode diffundirte und dort aus dem gebildeten ätherschwefelsauren Zinkoxyd Zinkoxydhydrat abschied.

Amyloxydschwefelsaures Kali giebt nach Guthrie entsprechend an der positiven Elektrode Sauerstoff, Baldriansäure und Schwefelsäure. Amyloxydphosphorsaures Kali giebt ebenso Baldriansäure und Phosphorsäure.

Trichlormethylsulfonsaures Kali (Atomformel CCl_3SO_2OK) giebt nach Kolbe [5]) zuerst am negativen Pol keinen Wasserstoff, sondern Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Sind diese Säuren in

---

[1]) Carstanjen u. Aarland, J. f. prakt. Chem. N. F. 4, p. 376, 1871*. Aarland, ibid. 6, p. 265, 1882*. — [2]) Aarland, J. f. prakt. Chem. N. F. 7, p. 142, 1873*. — [3]) Auch Daniell und Miller, Phil. Trans. 1844, p. 57*; Pogg. Ann. 64, p. 27*. — [4]) Guthrie, Ann. d. Chem. u. Pharm. 99, p. 64, 1856*. — [5]) Kolbe, Ann. d. Chem. u. Pharm. 64, p. 236, 1847*; vergl. auch Bunge, Elektrolysen von Mercaptanen und Sulfoverbindungen. Berl. chem. Ber. 3, p. 911, 1870*.

rösserer Quantität gebildet, so entsteht am negativen Pol Wasserstoff, m positiven bilden sich Octaëder von überchlorsaurem Kali. Diese Zertzung geschieht nach der Formel:

$$Cl_3, SO_2OK + 6O + H_2O = KClO_4 + H_2SO_4 + CO_2 + 2Cl\cdot$$

Monocyanessigsaures Kali giebt bei der Elektrolyse Aethylenyanid, Kohlensäure, Wasser und Wasserstoff[1]).

Phtalsaures Kali giebt an der positiven Elektrode Sauerstoff, etwa leiche Theile Kohlensäure und Kohlenoxyd und Phtalsäure, an der negativen Alkali und Wasserstoff[2]).

Die Salze der Thiosäuren zerfallen in das Metall und die Bisulfüre, . B. thioessigsaures Kali in Kalium und $(C_2H_3O)_2S_2$.

Natriumphenylmercaptan giebt an der negativen Elektrode Wasserstoff und Aetznatron, an der positiven Phenylbisulfür. Analog erhält sich Natriumamyl- und Natriumäthylmercaptan. Sulfobenzoëaures und isäthionsaures Kali geben an der negativen Elektrode Wassertoff, an der positiven die Säure und Sauerstoff[3]).

Die Hydrate der organischen Säuren für sich leiten meist ziemlich 654
chlecht, so z. B. die fetten Säuren, und zwar um so schlechter, je höher ie in der Reihe stehen. Sie sollten analog ihren Salzen in 1 Aeq. Wassertoff an der negativen und in 1 Aeq. des negativen Radicals an der positiven Elektrode zerfallen, wobei aber wiederum verschiedenartige secundäre Processe auftreten können.

Concentrirte Ameisensäure giebt an der positiven Elektrode bei wenig dichten Strömen (zwischen Platinblechelektroden) nach Brester (l. c.) ein Gemisch von 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Sauerstoff, bei sehr dichten Strömen (zwischen Platindrahtelektroden) ein Gemisch von 4 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Sauerstoff (ähnlich auch Bourgoin l. c.).

Concentrirte Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure leiten schlecht, geschmolzene Palmitin- und Stearinsäure, sowie geschmolzene Benzoësäure leiten gar nicht.

Verdünnte Essigsäure giebt an einer positiven Platinelektrode reinen Sauerstoff, ebenso gelöste Benzoësäure, wobei zuweilen die negative Elektrode sich mit einem am Lichte verschwindenden dunklen Ueberzuge bedeckt (Brester und Bourgoin). Einen ähnlichen Ueberzug (von Platinhydrür?) giebt nach Brester Weinsäure, aus welcher sich an beiden Elektroden gleiche Aequivalente Sauerstoff und Wasserstoff abscheiden. Nach Bourgoin giebt sie an der positiven Elektrode Kohlensäure, wenig Kohlenoxyd und Sauerstoff, sowie etwas Dimethyl; in der Lösung ist Essigsäure. Gelöste Zimmtsäure giebt an der negativen

---

[1]) Moore, Sillim. Amer. J. [3] 3, p. 177, 1872*. — [2]) Bourgoin, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 22, p. 361, 1871*. — [3]) Bunge, l. c.

Elektrode ein dreimal so grosses Volumen Gas, als an der positiven, wo dasselbe aus Kohlensäure und Sauerstoff besteht. Zngleich concentrirt sich die Lösung daselbst und Zimmtsäurekrystalle scheiden sich aus (Brester).

Methylschwefelsäure giebt an der negativen Elektrode reines Wasserstoffgas, an der positiven Sauerstoff mit etwas Kohlenoxyd und Spuren von Kohlensäure. Die Lösung enthielt Trioxymethylen ($C_3H_6O_3$). Aethylschwefelsäure gab am negativen Pol Wasserstoff, am positiven reinen Sauerstoff, die Lösung roch während der Elektrolyse nach Aldehyd und enthielt nach derselben Essigsäure und etwas Ameisensäure, namentlich in concentrirteren Lösungen. In verdünnten roch der entweichende Sauerstoff nach Ozon[1]).

Verdünnte Milchsäure giebt an der positiven Elektrode etwa siebenmal weniger Gas, als an der negativen; ersteres besteht aus 1 Vol. Kohlensäure und 4 Vol. Sauerstoff (Brester). Gesättigte Oxalsäurelösung giebt nach Brester an der positiven Elektrode 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Sauerstoff, welche zusammen die Hälfte des an der negativen Elektrode abgeschiedenen Wasserstoffvolumens ausmachen. Nach Bunge[2]) ist ersteres Verhältniss sehr variabel. Wird in der Grove'schen Kette die Salpetersäure durch eine concentrirte Lösung von Oxalsäure ersetzt, so bildet sich durch die reducirende Wirkung des Wasserstoffs Ameisensäure. Kohlensaures Wasser, welches durch einen Strom von Kohlensäure gesättigt erhalten wird, liefert ebenfalls in der Grove'schen Kette Ameisensäure[3]). Phtalsäure scheidet sich aus ihrer Lösung, sowie bei der Elektrolyse ihrer Salze, fast ganz unverändert an der positiven Elektrode ab. Gallussäure und Pyrogallussäure oxydiren sich dabei und geben Kohlensäure und Kohlenoxyd neben frei entweichendem Sauerstoff (Bourgoin).

Pyroweinsäure zerfällt bei der Elektrolyse in Wasserstoff einerseits und den Rest der Säure andererseits, welcher sich mit dem Wasser in die Säure selbst und Sauerstoff umsetzt. Durch letzteren wird nur ein kleiner Theil der Säure zu Kohlensäure und Kohlenoxyd oxydirt. Analog zersetzt sich pyroweinsaures Kali; an der positiven Elektrode entsteht secundär saures pyroweinsaures Kali. Alkalische Lösungen der Säure geben ebenfalls nur Kohlensäure und Kohlenoxyd und nach mehreren Tagen saures Salz an der positiven Elektrode; Propylen entsteht nicht. Die Säure verhält sich analog wie die Phtalsäure und auch Cam-

---

1) Renard, Ann. de Chim. et de Phys. [5] 16, p. 289, 1879*; auch Compt. rend. 90, p. 175, 531, 180*; 92, p. 965, 1881*. Bei der Elektrolyse von Methyl- und Aethylalkohol, Glycerin, Glycol, Mannit, Glycose, Essigsäure, Ben... Toluylen, Terpentin war den Stoffen verdünnte Schwefelsäure oder Phosp... säure zugesetzt; die Resultate sind also durch secundäre Einwirkungen der le... der letzteren mit bedingt und haben deshalb nur ein rein chemisches I... esse. — 2) Bunge, Chem. Ber. 9, p. 78, 1876*. — 3) Royer, Compt. rend. ... p. 1374, 1869*, 70, p. 731, 1870*; Zeitschrift f. Chem. N. F. 6, p. 175, 318, 1...

re, während alkalische Lösungen von Bernsteinsäure an der posi-lektrode stärker oxydirt werden und Aethylen geben [1]).

enylessigsäure liefert am positiven Pol Sauerstoff und Kohlen-im negativen nur Wasserstoff. Die Lösung concentrirt sich an ı und riecht nach Benzaldehyd.

liumphenylacetat giebt in neutraler Lösung am positiven Pol ssigsäure und eine harzige Masse, Sauerstoff und Kohlensäure, ativen Wasserstoff [2]).

rsuche, vermittelst eines Quecksilbertropfens auf befeuchtetem 655
in und Cinchonin beim Hindurchleiten des Stromes die hypo-en Radicale Morphinium u. s. f. zu erhalten, gaben nur negative te [3]). Ebenso schied sich beim Elektrolysiren der Lösungen von 'elsaurem Morphin, Chinin und Cinchonin zwischen Platin-nur das schwerlösliche Alkaloid an der negativen Elektrode ab. — verhält sich schwefelsaures Strychnin und Brucin. Neben kaloid erscheint Wasserstoff, und die Menge des Alkaloides ist eringer, als einem Aequivalente entspräche. Matteucci [4]) ver- deshalb, dass gleichzeitig die Salze und das Wasser zersetzt und die Summe des Alkaloides und Wasserstoffes einem Aequi-gleich wäre. — Die gewonnenen Mengen (24 mg Strychnin statt sind indess so klein, dass wohl ein Fehler in der Bestimmung ngel an Alkaloid erklären könnte.

licin zerfällt durch einen Strom von 400 Elementen erst in und Saligenin, welches sodann zu Salicylaldehyd und Salicyl-ydirt wird. — Picrotoxin bleibt unverändert [5]).

ffein giebt Producte, die sehr ähnlich mit denen aus Harnstoff es verwandelt sich aber nicht direct in Harnstoff [7]).

lpetersaures Cinchonin mit verdünnter Salpetersäure in dem lbe angegebenen Apparate elektrolysirt bräunt sich bald, giebt ositiven Elektrode Sauerstoff, dann Kohlensäure und etwas Unter-säure oder Stickoxyd; an der negativen Elektrode Wasserstoff, ff und etwas Ammoniak. — In der Flüssigkeit an der negativen de hatte sich ein in Wasser schwer lösliches Harz abgeschieden. e darin Chinolin und Ameisensäure nachgewiesen.

lzsaures Cinchonin giebt Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff, er Flüssigkeit bildet sich secundär Mono- und Bichlorcinchonin [8]).

---

eboul und Bourgoin, Compt. rend. **84**, p. 1231, 1877*. — [2]) Sla-em. Ber. **7**, p. 1051, 1874*. — [3]) Brande, Pogg. Ann. **22**, p. 308, [4]) Matteucci, Ann. de Chim. et de Phys. **74**, p. 109, 1840*; vergl. ttorf, §. 550*. — [5]) Lapschin u. Tichanowitsch, Bullet. de St. rg **4**, p. 80*; Chem. Centralbl. 1861, p. 613*. — [6]) Scharling, Fort-ler Physik 1865, p. 405*. — [7]) Dehn, ibid. — [8]) v. Babo, J. f. prakt. 2, p. 73, 1857*.

Chlorwasserstoffsaures Anilin setzt an der positiven Elektrode durch Oxydation Anilinschwarz ab; Toluidin- und Pseudotoluidinsalze geben daselbst einen braunen Absatz, Methylaminsalze einen violetten. Salze von Ditoluylamin, Diphenylamin und Phenyltoluylamin, Methyldiphenylamin liefern eine blaue Farbe; Phenol in saurem Wasser bleibt an der negativen Elektrode farblos und giebt an der positiven einen braunen Absatz, Naphtylaminsalze liefern Naphtylaminviolett; Anthrachinon giebt an der negativen Elektrode einen rothen Körper u. s. f.[1]).

656 Alkohol leitet wasserfrei kaum; enthält er geringe Mengen Kali ($^1/_{200}$), so setzt er durch Oxydation an der positiven Elektrode einen Niederschlag von kohlensaurem Kali ab und entwickelt an der negativen Elektrode Wasserstoff, während er sich daselbst durch Bildung einer Harzmasse roth färbt[2]).

In einem Gemenge von Salpetersäure und Alkohol wird nur die erstere durch den Strom zersetzt. Der Sauerstoff wird vollständig absorbirt. An der positiven Elektrode bildet sich Aldehyd und Essigäther und vielleicht Ameisenäther; an der negativen Elektrode erscheint kein Gas; es bilden sich Ammoniak und zusammengesetzte Ammoniakverbindungen[3]).

Glycerin nimmt bei der Elektrolyse einen starken Geruch nach Acroleïn an und reducirt Metalllösungen[4]).

Albumin wird aus sauren Lösungen an der negativen, aus alkalischen an der positiven Elektrode abgeschieden, jedoch nur, wenn die Lösungen keinen Ueberschuss an Säure oder Alkali enthalten. Aus Hühnereiweiss scheidet sich das Eiweiss coagulirt an der positiven Elektrode ab; an der negativen fällt gallertartiges Alkalialbuminat. Aus vollkommen neutralisirtem Blutserum fällt das Albumin an der positiven Elektrode. Aus Albuminlösungen, welche schwefelsaure, phosphorsaure, salpeter- und chlorwasserstoffsaure Salze enthalten, scheidet sich das Albumin viel massenhafter, aus solchen, die kohlensaure oder kaustische Alkalien enthalten, nur langsam ab[5]).

Zuckerlösung vom specif. Gewicht 1,13 giebt nach Brester zwischen Platinelektroden an der positiven Elektrode etwa halb so viel Gas, als an der negativen, und dieses Verhälltniss wird bei starken Strö-

---

[1]) Goppelsröder, Compt. rend. **81**, p. 944, 1875*, **82**, p. 1199, 1876*. Auch Coquillon, Compt. rend. **81**, p. 408, 1875*, **82**, p. 228, 1876*. Die Resultate haben überwiegend chemisches und technisches Interesse. — [2]) Lüdersdorff, Pogg. Ann. **19**, p. 77, 1830*. Connel, Phil. Mag. **18**, p. 47, 1841*; Edinburgh New Phil. J. **19**, p. 159*; Pogg. Ann. **36**, p. 487, 1835*. — [3]) d'Almeida u. Déhérain, Compt. rend. **51**, p. 214, 1860*. — [4]) Werther, J. f. prakt. Chem. **88**, p. 151, 1863*. Siehe auch Renard, l. c. §. 654*; Compt. rend. **82**, p. 562, 1876*. — [5]) Golding Bird, J. f. prakt. Chem. **10**, p. 310, 1837*. Wittich, ibid. **73**, p. 18, 1858*. Vergl. auch Brande, Phil. Trans. 1809, p. 373*; Gilb. Ann. **64**, p. 348*.

n fast ganz erreicht. Das Gas enthält nur wenig Kohlensäure. Die sung wird dabei stark sauer, erhält stark reducirende Eigenschaften d ist durch Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd fällbar. Beim hitzen im Wasserbade destillirt eine flüchtige Säure über, welche die eilösung nicht fällt, aber weder Ameisensäure noch Essigsäure ist. ie gebildete Säure wird bei weiterer Elektrolyse gleichfalls zersetzt. — i Anwendung einer positiven Elektrode von Eisen, Kupfer oder Zink twickelt sich an derselben kein Gas, sondern es bilden sich Oxyde jener etalle.

Bei der Elektrolyse von Glycose bildet sich Wasserstoff, Sauer-off, Kohlensäure, Kohlenoxyd, und in der Lösung Aldehyd, Essigsäure d ein wenig Ameisensäure, aus welchen Producten Brown[1]) auf die termediäre Bildung von Alkohol schliesst.

Stärke-, Dextrin- und Gummilösungen leiten ebenfalls nach ester und geben bei Anwendung einer positiven Elektrode von Eisen grünliches Oxydulsalz, welches sich an der Luft schnell oxydirt. Die sung reducirt erst nach der Oxydation des grünen Körpers Kupfer-ydkalilösungen.

Bei den Elektrolysen von Lösungen von Glycosiden, Salicin, mygdalin, denen event. verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wurde, hielt man neben den secundären Zersetzungsproducten jener Stoffe rch die Ionen auch Traubenzucker[2]).

Collodium leitet schlecht, setzt aber an der positiven Elektrode lmählich eine gelatinöse Masse ab, die nach dem Trocknen sich wie hiessbaumwolle verhält[3]).

Eine Lösung von carbaminsaurem oder kohlensaurem Ammon, elek- 657
olysirt durch die mittelst eines Commutators alternirend gemachten röme einer Säule von 4 bis 6 Grove'schen Elementen zwischen Platin-ektroden liefert nach Drechsel[4]) unter starkem Angriff des Platins arnstoff. Derselbe entsteht auch bei Anwendung von Graphitelektroden, e sich dabei nicht verändern. Die Lösung enthält, wenn sie bei der Elek-olyse nicht abgekühlt wird, ein lösliches Platinaminsalz von der Formel

$$2\,OH, Pt_2 \begin{cases} 3(NH_3 NH_3 O . CO . OH) \\ NH_3 O . CO . OH \end{cases}$$

d salpetersaures Platodiammonium. — Wird sie stark abgekühlt, so tzt sich in reichlicher Menge ein unlösliches kohlensaures Salz einer atinaminbasis von der Formel

$$CO \begin{Bmatrix} O NH_3 \\ O NH_3 \end{Bmatrix} Pt \begin{Bmatrix} NH_3 NH_3 O \\ NH_3 NH_3 O \end{Bmatrix} CO$$

[1]) Brown, Berl. Chem. Ber. 5, p. 484, 1872*. — [2]) Coppola, Gaz. chim. l. 8, p. 60, 1878*; Beibl. 2, p. 353*. — [3]) Brester, l. c. — [4]) Drechsel, f. pr. Chem. N.F. 20, p. 378, 1879*, 22, p. 476, 1880*; Beibl. 5, p. 201*.

ab, welches, mit Chlorwa
schön krystallisirendes S

658 Eine mit phosphor
zucker zwischen zwei d
Platinelektroden setzt e
an den Contactstellen m
ab[2]). — Nach Berthe
zuckerlösungen mittelst
bildet sich dabei ein flüc
form liefert, also noch ni

IV.

659 Neben der einfache
hervorgerufenen secundä
troden tritt bei der Ele
scheinungen auf, welche
Gehen wir auf das
schen Kupferelektroden
ebenso viel Kupfer gelös
ten wir diesen Vorgang
gelöste Kupfer gewisser
Elektrode übergeführt,
ändert geblieben wäre.
eine Scheidewand angeb
zur Seite der positiven E
ungeändert geblieben. I
tiven Elektrode, d. i. die
niedergeschlagene zusan
Menge des an derselben
in einem in den Stroml
zersetzt würde. Dem is
Zunahme der gesammten
nur etwa 1/3 Aeq. beträ
verdünnt, wie man auch
gegen hat der Gehalt de

---

1) Gerdes, Elektroly
Dissertation, Leipzig 1882
p. 378*; Beibl. l. c.* —
p. 450, 1879*. Drechsel
Beibl. l. c.*

n schwefelsaurem Kupferoxyd zugenommen und ist concentrirter geworden. Man sieht dies leicht an der dunkleren Färbung derselben.

Diese Erscheinung beobachtet man sehr gut, wenn man in ein verticales, durch Korke geschlossenes Rohr voll Kupfervitriollösung oben einen zugespitzten Draht aus Kupfer als positive Elektrode, unten einen gleichen als negative Elektrode einsetzt. Die an der ersteren schwerer gewordene Flüssigkeit sinkt in feinen Strömen herab, welche man an ihrem stärkeren Lichtbrechungsvermögen erkennt[1]).

Hätte man als positive Elektrode eine Platinplatte angewendet, so hätte sich, während an derselben 1 Aeq. Schwefelsäure und Sauerstoff ausgeschieden wären, der Gesammtgehalt der Lösung daselbst an freier und im Salz gebundener Schwefelsäure doch nur entsprechend um $^2/_3$ Aeq. vermehrt.

Wird daher nach der Elektrolyse der Ueberschuss des Gehaltes der an der negativen Elektrode befindlichen Lösung an dem elektropositiven Bestandtheil des Elektrolytes gleich $1/n$ Aeq. bestimmt, während gleichzeitig durch denselben Strom 1 Aeq. Wasser zersetzt wird, so beträgt der Ueberschuss des Gesammtgehaltes der um die positive Elektrode befindlichen Lösung an dem elektronegativen Bestandtheil $(n-1)/n$ Aequivalente.

In ähnlicher Weise, wie wir es bei der Elektrolyse des Kupfervitriols beschrieben haben, hat Pouillet[2]) bei der Zersetzung des Chlorgoldes eine allmähliche Verdünnung der Lösung an der negativen Elektrode beobachtet.

Daniell hat die durch diesen Umstand in die Resultate der Elek- 660
trolyse eingeführten Veränderungen mit seinen Apparaten (§. 548) untersucht. So fand er, während an den beiden Elektroden derselben sich 1 Aeq. H und 1 Aeq. O entwickelte, an der positiven Elektrode nach der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure nur $^1/_4$ Aeq. SO_3, von Phosphorsäure nur $^1/_4$ Aeq. PO_5 mehr als vor derselben. Ebenso fand er an der negativen Elektrode nach der Elektrolyse von Kalilauge nur $^1/_5$ Aeq. KO, von Barytwasser nur $^1/_5$ Aeq. BaO, von Strontianwasser nur $^1/_3$ Aeq. SrO, mehr als vor der Elektrolyse. — Bei Kochsalzlösungen sollte mehr Chlor zur positiven Elektrode geführt werden, als Natrium von derselben fort. — Indess sind die von Daniell, sowie von ihm im Verein mit Miller erhaltenen Resultate in Folge der Fehlerquellen ihres Apparates nicht immer richtig. So fanden sie z. B. fälschlich, dass bei der Elektrolyse von Kupfer- und Zinkvitriol, sowie von Salmiaklösung die Gesammtmenge des Kupfers und Zinks an der negativen, des Chlors an der positiven Elektrode unverändert geblieben war.

---

1) Magnus, Pogg. Ann. 102, p. 47, 1857*. — 2) Pouillet, Compt. rend. 20, p. 1544, 1835*; Pogg. Ann. 65, p. 474*.

661 Zuverlässige Resultate sind über diesen Punkt von Hittorf[1]) geliefert worden.

Er hat bei seinen §. 550 erwähnten Versuchen zugleich unmittelbar durch die Analyse der Flüssigkeiten an den Elektroden bestimmt, um wie viele Theile ($n$tel) des Aequivalentes sich die Gesammtmenge des positiven Ions zur Seite der negativen Elektrode, um wie viele Theile $(n-1)/n$ des Aequivalentes sich die Gesammtmenge des negativen Ions zur Seite der positiven Elektrode vermehrt hatte, während die Lösungen an beiden Elektroden noch durch eine ungeänderte Schicht Salzlösung getrennt waren, und gleichzeitig in einem in den Stromkreis eingeschalteten Silbervoltameter 1 Aeq. Silber ausgeschieden wurde.

Die Rubrik S der folgenden Tabellen giebt die Menge Wasser (oder, wenn besonders bemerkt, Alkohol), welche in den untersuchten Lösungen auf 1 Thl. Salz enthalten war, die Rubrik n den Ueberschuss an positivem (+) oder negativem Ion an den betreffenden Elektroden in Theilen des Aequivalentes. Die in Klammern gestellten Zahlen bezeichnen die Anzahl der Versuche, aus denen sich die beigestellten Resultate als Mittelwerthe ergeben.

Schwefelsaures Kupferoxyd:

$S =$	6,35	9,56	18,08	39,67 bis 148,3
$n =$	+ 0,276	+ 0,288	+ 0,325	+ 0,356 Kupfer.

Salpetersaures Silberoxyd:

$S =$	3,48	2,73	5,18	10,38	14,5 bis 247,3
$n =$	+ 0,532	+ 0,522	+ 0,505	+ 0,490	+ 0,4744 Silber.

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. **89**, p. 177, **98**, p. 1, **103**, p. 1, **106**, p. 337 und 513, 1853 bis 1859*. Die Formeln in den folgenden Tabellen sind in Aequivalenten geschrieben.

	S	n
ılsaures Silberoxyd	123	+ 0,4457 Silber
ıres Silberoxyd .	126,7	+ 0,6266
lium . . . . . (3)	4,845 — 6,610	0,516 Chlor
(6)	18,41 —449,1	0,515
lium . . . . . (4)	2,359 —116,5	0,493—0,546 Brom
ım . . . . . . (4)	2,7227—170,3	0,492—0,512 Jod
ılsaures Kali . (3)	11,873 — 12,032	0,500 $(SO_3 + O)$
(2)	412,8	0,498 $(SO_3 + O)$
·saures Kali . . .	4,6216	0,479 $(NO_5 + O)$
	9,6255	0,487
	31,523	0,494
	94,09	0,497
ıres Kali . . . (3)	1,3406— 93,577	0,324—0,343 $(C_4H_3O_3 + O)$
ımonium	5,275 —175,28	0,513 Cl
lium	7,657	0,457 Cy
	104,75	0,47
es oxalsaures Kali	4,1816	0,441 $(C_2O_3 + O)$
es chroms. Kali .	9,535	0,512 $(CrO_3 + O)$
chromsaures Kali	14,65	0,502 $(2CrO_3 + O)$
ılorsaures Kali . .	118,66	0,463 $(ClO_7 + O)$
ures Kali	26,605	0,445 $(ClO_5 + O)$
	114,967	0,462
trium . . . . (3)	3,472—5,542	0,648 Cl
	20,706	0,634
	104,76	0,628
(2)	308,78	0,622
(2)	320,33	0,617
·ium	22,053	0,626 I
·lsaures Natron .	11,769	0,641 $(SO_3 + O)$
	50,65	0,634
rsaures Natron . .	2,0664	0,588 $(NO_5 + O)$
	2,994	0,600
(4)	34,756—128,71	0,614
ures Natron . . .	2,8077	0,415 $(C_4H_3O_3 + O)$
	7,1777	0,421
	41,333	0,424
	84,606	0,443

Chlorbarium . . . . . (4)
(3)
Salpetersaurer Baryt . .
Chlorcalcium . . . . . .
Jodcalcium . . . . . .
Salpetersaurer Kalk . .
Chlormagnesium . . . .
(2)
Jodmagnesium . . . . .
Schwefelsaure Magnesia .
Manganchlorür . . . . .
Schwefelsaures Zinkoxyd
Eisenchlorid . . . . . .
Aluminiumchlorid . . .
Chloruranyl . . . . . .
Chlorwasserstoffsaures Morphin . . . .

	S	n
Chlorwasserstoffsaures Strychnin	55,7	0,861 Cl
Chlorwasserstoff	2,9083	0,319
	9,863	0,193
	36,222	0,168
	82,261	0,161
	140,99	0,171
	321,343	0,216
	2125,91	0,210
Bromwasserstoff	8,6519	0,178 Br
Jodwasserstoff	4,824	0,201 I
	117,51	0,258
Schwefelsäurehydrat (HSO_4)	0,5574	0,400 (SO_3 + O)
	1,4383	0,288
	5,415	0,174
	23,358	0,177
	97,96	0,212
	161,4	0,206
Jodsäurehydrat	13,32	0,102 (IO_5 + O)
Pyrophosphors. Natron .	35,64 [1]	0,645 ($^1/_2 PO_5$ + O)
Metaphosphors. Natron .	10 58	0,573 (PO_5 + O)
Kaliumeisencyanür . . .	5,30	0,482 ($^1/_2$ FeCy + Cy)
Cyansilberkalium	7,706	0,406 (AgCy + Cy)
Natriumplatinchlorid . .	1,8753	0,562 ($PtCl_2$ + Cl)
	13,106	0,519 „
Jodcadmium - Jodkalium .	0,3266	0,43 (CdI + I)
	2,297	0,79 I + 0,376 Cd
	58,72	0,56 „ 0 „
Aetherschwefels. Kali . .	6,554	0,302 ($SO_3, C_4H_6O + SO_3$ + O)
Neutrales phosphorsaures Natron	30,98	0,525 ($^1/_2 PO_5$ + HO + O)
	19,8	0,517
Saures phosphors. Kali .	7,59	0,277 (PO_5 − 2HO + O)
	10,306	0,266

[1]) Wasserfreies Salz.

Saures phosphors. Natron
Jodcadmium . . . . . .
Chlorcadmium . . . . (3)
Jodzink . . . .
Chlorzink . . . .
Jodcadm. in Alkoh. absol.
(2)
Jodzink in Alkohol absol.
Chlorzink desgl. . . . .
Jodcadmium in Amylalkoh.
Salpetersaures Silberoxyd in Alkohol absol. . . . .

Bemerkenswerth sind in den eben gegebenen Tabellen:

1) Die geringen Abweichungen zwischen den Zahlen für die Ueber-hrung des Chlors, Broms, Jods im Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium, enen sich auch die für die Ueberführung von $SO_3 + O$, $NO_5 + O$, $CrO_3 + O$ dem neutralen schwefelsauren, salpetersauren und chromsauren Kali ähern. — Eine ähnliche Uebereinstimmung zeigt sich zwischen den ntsprechenden Werthen für Chlornatrium, Jodnatrium, auch schwefel-aures und salpetersaures Natron. Aehnliche Beziehungen scheinen sich uch bei den Barytsalzen, bei den Kalksalzen, Magnesiasalzen zu zeigen. ie essigsauren Salze machen von dieser Analogie eine Ausnahme.

2) Dabei variiren indess die bei jedem Salz gefundenen Werthe mit er Concentration der Lösung. Beim Chlorkalium ändern sie sich wenig; agegen nehmen sie mit der Verdünnung zu für die Ueberführung des upfers beim schwefelsauren Kupferoxyd von 0,276 bis 0,356, sie neh-nen ab für die Ueberführung des Silbers beim salpetersauren Silberoxyd on 0,532 bis 0,474, so dass sich allgemeinere Regeln noch nicht auf-tellen lassen.

3) Ganz besonders bedeutend sind die Aenderungen der Werthe der eberführung beim Schwefelsäurehydrat, wo sie mit der wachsenden Ver-ünnung von 0,400 bis 0,174 ab-, und dann bis 0,212 (0,206) wieder unehmen u. s. f.

4) Bei einzelnen Salzen, z. B. Jodcadmium, Chlorcadmium, Jodzink, hlorzink, beträgt in concentrirten Lösungen die Ueberführung des Chlors nd Jods mehr als ein Aequivalent, sinkt indess bei verdünnten Lösun-en bedeutend herab. In den concentrirten Lösungen des Jodzinks und odcadmiums in absolutem Alkohol, ebenso des letzteren Salzes in Amyl-lkohol übersteigt die Ueberführung sogar 2 Aequivalente, sinkt indess uch hier, z. B. bei der Lösung des Jodzinks in Alkohol bei starker Ver-ünnung auf 0,747 Aeq. herab. — Wir kommen auf diese Punkte in der heorie der Elektrolyse zurück.

Einige von mir[1]) angestellte Versuche ergeben ähnliche Resultate. 662
Eine Anzahl Salzlösungen wurden in dem §. 549 beschriebenen Appa-rate zersetzt. Während in einem Kupfervoltameter 1 Aeq. Kupfer ab-geschieden wurde, hatte sich der Gesammtgehalt an Metall an der nega-iven oder positiven Elektrode vermehrt um:

[1]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 99, p. 177, 1856*.

Lösung	Gehalt in 100 ccm	Theile des Aequivalentes
Schwefelsaures Kupferoxyd	3,168 g	0,360 Kupfer
(Zwischen Kupferelektroden)	2,541 „	0,355 „
	1,778 „	0,321 „
	1,525 „	0,339 „
Salpetersaures Kupferoxyd	2,721 „	0,368 „
(Ebenso)		
Salpetersaures Silberoxyd	2,963 „	0,535 Silber
(Zwischen Silberelektroden)	2,662 „	0,521 „
Schwefelsäure (SO_3)	14,72 „	0,176 Schwefelsäure (SO_3)
(Zwischen Platinelektroden)	8,94 „	0,189 „

Diese Zahlen weichen von den von Hittorf gefundenen nicht allzu sehr ab. — Bei den Versuchen wurde stets das Gewicht Kupfer oder Silber, welches der an der positiven Elektrode ausgeschiedenen Säure äquivalent war, an derselben gelöst und daher die Ausbreitung freier Säure gehindert.

663 Mittelst des von mir construirten Apparates findet Kirmis[1]) bei der Elektrolyse von Kupfervitriol die übergeführten Kupfermengen in Theilen (p) des Aequivalentes, wenn der Kupfergehalt k in 100 Thln. der Lösung des Kupfervitriols ist:

k	5,060	4,831	3,524	3,172	2,197	1,747	1,043	0,497
p	0,277	0,2876	0,2985	0,3104	0,3147	0,3135	0,3450	0,3588

664 Weiske[2]) hat ähnliche Untersuchungen angestellt, indem er zwei seitlich tubulirte Flaschen durch eine Röhre verband, die durch einen Glashahn verschlossen werden konnte. Die Flaschen enthielten die von Glasröhren umgebenen Elektroden. Nach der Elektrolyse wurde der Hahn im Verbindungsrohr geschlossen und die Lösungen wurden analysirt. In den Stromkreis war ein Silbervoltameter eingefügt. So fand Weiske die Ueberführung in Theilen ($1/n$) des Aequivalentes:

---

[1]) Kirmis, Wied. Ann. 4, p. 503, 1878*. — [2]) Weiske, Pogg. Ann. 103, p. 466, 1858*. (Ueber die Versuche von Bourgoin, vergl. §. 650 Anm.)

	Salz in 100 Thln. Wasser	1/n
Chlorkalium	1,896 —12,128	0,516 Chlor
Chlornatrium	0,8503—10,151	0,684 „
Chlorcalcium	1,237 — 9,791	0,690 „
Chlorbarium	0,539 — 8,467	0,531 „
Chlorstrontium	1,477 —11,984	0,651 „

Diese Werthe stimmen mit den von Hittorf erhaltenen nur beim orkalium, Chlornatrium und auch beim Chlorcalcium, obgleich bei terem ebenso wenig wie bei den übrigen Salzen ein Einfluss der Contration beobachtet wurde. Eine Mischung der Flüssigkeiten an den ktroden dürfte hier nicht völlig ausgeschlossen worden sein

Kuschel[1]) hat mit Apparaten, die denen von Hittorf ganz ähn- 665
h waren, ebenfalls eine Reihe von Ueberführungzahlen bestimmt. Bei n Elektrolysen von Chlorlithium und Jodlithium wurde ein Apparat s über einander gesetzten und durch Goldschlägerhaut von einander trennten Gläschen, die mit einer unteren Elektrode aus Cadmium, einer eren aus Platin versehen waren, verwendet; bei den übrigen Elekolysen war das untere Gefäss Uförmig gebogen. Bei der Elektrolyse r Lösungen von Aetzkalien war die Goldschlägerhaut durch Thonplatn ersetzt.

Es ergaben sich folgende Ueberführungszahlen n des Anions, wenn die mit 1000 multiplicirte Zahl der in der Volumeneinheit enthalnen Aequivalente des Elektrolyten ist.

$LiCl$ m = 6,895	3,213	1,784	0,809	0,235	0,110	0,042	
n = 0,773	0,753	0,738	0,739	0,718	0,699	0,674	
LiJ m = 3,118	1,411	0,670	—	0,328	0,074	0,037	0,014
n = 0,719	0,712	0,718	—	0,706	0,692	0,702	0,682
½ K_2CO_3 m = 8,112	3,147	1,607	0,764	0,441	0,151	0,074	0,029
n = 0,341	0,404	0,416	0,437	0,434	0,377	0,372	0,302
½ Na_2CO_3 m = 2,844	0,985	0,189	0,093				
n = 0,530	0,548	0,519	0,474				
½ Li_2SO_4 m = 0,159	0,090					½ Li_2CO_3 m = 0,232	0,136
n = 0,649	0,595					n = 0,582	0,593
KOH m = 0,804	0,190	0,103					
n = 0,739	0,730	0,742					
$LiOH$ m = 1,495	0,402	0,201			$NaOH$ m = 1,084	0,285	0,108
n = 0,890	0,863	0,857			n = 0,827	0,800	0,843

[1]) Kuschel, Dissertation Breslau 1881. Wied. Ann. **13**, p. 289, 1881*.

666 Die elektrische Endosmose hat auf diese Vorgänge bei der Elektrolyse keinen störenden Einfluss, sondern geht einfach neben derselben her.

Zur Untersuchung dieses Punktes habe ich[1]) das eine Rohr des §. 549 beschriebenen Apparates, welches in dem die negative Elektrode enthaltenden Gefässe stand, oberhalb durch eine Wand von porösem Thon geschlossen, und das Volumen, so wie den Gehalt der Lösung an der negativen Elektrode vor und nach der Elektrolyse bestimmt. Zugleich wurde die in einem Kupfervoltameter abgeschiedene Kupfermenge gewogen. Es ergaben sich dabei die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate, in welcher unter I der Namen des gelösten Salzes, unter % der Gehalt von je 100 ccm der Lösung in Grammen, unter G die Gesammtmenge des während der Elektrolyse zur negativen Elektrode übergeführten Metalls in Procenten des, dem im Voltameter abgeschiedenen Kupfer entsprechenden Aequivalentes, unter CC die Volumzunahme der Lösung an derselben in Cubikcentimetern, unter g der Gehalt dieser Cubikcentimeter an Metall (gleichfalls in Procenten des Aequivalentes), wenn dieselben als unveränderte Lösung angesehen werden, unter $G - g$ endlich die Differenz der beiden betreffenden Werthe verzeichnet ist.

I	%	G	CC	g	$G-g$
Schwefelsaures Kupferoxyd . . .	3,793	75,27 %	11,09	42,0	33,3
	3,118	74,45	13,51	42,1	32,3
	2,263	75,41	17,26	39,1	36,3
Salpetersaures Kupferoxyd . . .	2,778	43,1	2,07	5,7	37,4
	2,427	45,4	2,29	5,5	39,6
	2,163	46,5	3,09	6,7	39,8
	1,419	48,0	4,62	6,5	41,4
Salpetersaures Silberoxyd . . .	5,066	63,6	2,56	13,0	50,6
	5,048	65,6	2,75	13,9	51,7
	1,902	67,7	9,65	18,4	49,3
Schwefelsäure (SO_3)	7,656	— 13,2	0,59	4,5	— 17,7
	4,736	— 11,5	1,02	4,8	— 16,3

Die in der letzten Columne $G - g$ verzeichneten Werthe sind den ohne Anwendung einer porösen Wand erhaltenen Werthen für die Ueberführung der Metalle nahezu gleich, und beide Phänomene stören einander nicht; die elektrische Endosmose und die Wanderu

[1]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 99, p. 177, 1856*.

r Ionen bei der Elektrolyse sind also von einander unhängig.

Dasselbe Resultat hat Hittorf[1]) erhalten, als er eine Lösung von pfervitriol in dem durch poröse Thonwände abgetheilten Apparat g. 128 S. 472) zersetzte, einmal, indem er die Fortführung der Flüskeit durch Verschliessen der Oeffnungen durch Glasstöpsel hinderte, an, indem er dieselbe durch Oeffnen derselben stattfinden liess.

V. Elektrolyse von Lösungen mehrerer Stoffe.

Sind mehrere Salze zugleich in Wasser gelöst, so werden sie auch 667
gleich elektrolysirt.

Zersetzt man z. B. eine gemischte Lösung von salpetersaurem Kupferd und salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich an der positiven ktrode 1 Aeq. Salpetersäure und 1 Aeq. Sauerstoff aus. An der negan Elektrode müssen gleichzeitig beide Metalle Kupfer und Silber treten und zwar in der Menge, dass beide zusammen genau 1 Aeq. sprechen. Die relativen Quantitäten, in welchen beide Metalle niederen, richten sich nach der Zusammensetzung der Lösung und der Dichkeit des Stromes. So beobachtete Gahn[2]), dass sich aus einer Lösung n 99 Thln. Eisenvitriol und 1 Thl. Kupfervitriol Kupfer mit Eisen mengt an der negativen Elektrode ausschied. Bei geringeren Menn von Eisensalz fiel nur Kupfer nieder. — Auch nach Becquerel[3]) neidet sich bei einer gewissen Dichtigkeit des Stromes erst aus einer sung von 67 Aeq. salpetersaures Kupferoxyd und nur 1 Aeq. salpeterures Silberoxyd das Kupfer und Silber in äquivalenten Mengen ab. i einem geringeren Gehalte an Kupfersalz fällt mehr als $^1/_2$ Aeq. Silr nieder.

Im Allgemeinen scheidet sich, wenn zwei Metalle aus der folgenden 668
ihe mit Säuren verbunden in einer Lösung vorhanden sind, das nachhende immer vor dem anderen bei der Elektrolyse aus:

Zink, Cadmium, Blei, Zinn, Kupfer, Wismuth, Silber, Gold.

Indess ist hierbei auch das Lösungsmittel von Einfluss. Aus einer sung von Kupfer und Zink in Säuren fällt durch den Strom an der itiven Elektrode fast nur Kupfer nieder; setzt man aber der Lösung ankalium zu, so scheidet sich ein Gemenge von Kupfer und Zink, also ssing aus[4]).

---

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. 98, p. 9, 1856*. — [2]) Gahn, Gilb. Ann. 14, 235, 1803*. — [3]) Becquerel, Compt. rend. 10, p. 671, 1840*. — [4]) Jabi, Pogg. Ann. 62, p. 230, 1844*. Die technischen Vorschriften zur galvanien Abscheidung von Messing u. s. f. gehören nicht hierher.

Auch mit Aenderung d
gemengten Lösungen entw
Bestandtheile oder fallen b

Magnus[1]) hat die G
welcher in einem besonder
Zersetzung eintritt.

Spiegelglasplatten, wel
geschliffen waren, wurden a

Fig. 145.



Bei verschiedener Breite d
von Kupfervitriol im Mittel:

Breite der Elektroden . .	*B*
Grenzwerth der Intensität (Mittel aus 3 Versuchen)	*G*
	G
	G

Der Grenzwerth der Inte
proportional. Um bei verschie
Wasserstoffs zu bewirken, m
sein. — Mit wachsender Ver
forderliche Dichtigkeit des St

Setzt man zu der Kupfe
beginnt die Abscheidung des W
Stromesdichtigkeit. Bei mäss
negativen Elektrode ein schw
dem Oeffnen des Stromes Wa
ist[2]).

Mischt man Salzlösunge
Schwefelsäure, und elektrolys
den, so erscheint bei der Elekt
miges Kupfer und Wasserstoff

[1]) Magnus, Pogg. Ann. 1
Ann. 75, p. 350, 1848*.

im Erkalten dauert die Abscheidung des reinen Kupfers fort. Ebenso chält sich angesäuerte Gold- und Bleichloridlösung zwischen Gold oder eielektroden [1]).

Man kann über den Grund der eben betrachteten Erscheinungen 669
e doppelte Ansicht aufstellen.

Einmal kann man mit Magnus annehmen, dass bei einer geringen chtigkeit der Strom nur den einen der beiden gemengten Elektro-e durchfliesse und auch nur diesen zersetze, bis bei einer bestimm-Dichtigkeit ein Theil des Stromes auch durch den zweiten Kör-hindurchgehe.

Sodann kann man aber auch den Vorgang in der Art erklären, dass der Strom nach Verhältniss der Leitungsfähigkeiten zwischen den den gemengten Elektrolyten theilt und aus beiden ihre elektropositi- oder elektronegativen Ionen an den Elektroden abscheidet. So würde z. B. in einer gemengten Lösung von Eisen- und Kupfersalzen an negativen Elektrode zugleich Eisen und Kupfer niederfallen. Secun-r würde aber das Eisen sich mit der Säure und dem Sauerstoff des pfersalzes daselbst verbinden und so sich wiederum auflösen, wodurch seiner Stelle eine äquivalente Menge Kupfer reducirt würde. Nur enn die Menge des zugleich mit dem Kupfer niedergefallenen Eisens hr gross wäre, also bei bedeutender Dichtigkeit des Stromes und be-utendem Gehalte der Lösung an Eisen, würde das letztere in der näch-en Umgebung der Elektrode nicht eine hinlänglich grosse Menge der upferlösung vorfinden, um sich darin vollständig unter Abscheidung n Kupfer aufzulösen. So bliebe ein Theil des Eisens unverändert.

Um über diese beiden Ansichten zu entscheiden, hat Hittorf [2]) 670
seinen Apparaten eine Lösung von nahezu 1 Aeq. Jodkalium und Aeq. Chlorkalium und eine zweite Lösung von 1 Aeq. Jodkalium und 157 Aeq. Chlorkalium durch je zwei verschieden starke Ströme zer-tzt, deren Dichtigkeiten sich wie 1 : 3 oder 1 : 4 verhielten.

An der positiven Elektrode erschien nur Jod, da das etwa mit aus-schiedene Chlor sogleich aus den Salzen secundär Jod reducirt hatte.

Bei dem ersten Versuche blieb das Verhältniss der Gesammtmengen n Chlor und Jod an der positiven Elektrode vor und nach der Elektro-se ungeändert. In beiden Fällen gingen also etwa gleiche Stromquanta rch jedes Salz. Hiernach berechnet sich der Ueberschuss der Gesammt-enge des Chlors und Jods nach der Elektrolyse über die gleichen Men-n vor derselben:

bei dem schwächeren Strom . . .	Jod 0,562 Aeq.	Chlor 0,542 Aeq.
" " stärkeren " . . .	" 0,545 "	" 0,537 "

[1]) Warburg, Pogg. Ann. 135, p. 118, 1868*. — [2]) Hittorf, Pogg. Ann. 3, p. 48, 1858*.

Die zweite Lösung gab dasselbe Resultat; es hatte sich auch hier der Strom zwischen den Salzen im Verhältnisse ihrer Atommengen getheilt, und es betrug wiederum der Ueberschuss an Chlor und Jod nach der Elektrolyse:

bei dem schwächeren Strom . . .	Jod 0,556 Aeq.	Chlor 0,501 Aeq.
„ „ stärkeren „ . . .	„ 0,509 „	„ 0,506 „

671 Auch Buff[1]) hat durch ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und wenig Schwefelsäure sehr verschieden starke Ströme geleitet, die in einem Voltameter in $8^2/_3$ bis 356 Minuten 100 Maass Sauerstoff entwickelten. Es bildete sich ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff, aus dem durch Schütteln mit Wasser das Chlor gelöst wurde.

Trotz der verschiedenen Intensität der Ströme schwankte die dabei zurückbleibende Sauerstoffmenge nur zwischen 17,3 und 21 Maass, so dass auch hier die Zersetzung des Gemisches bei verschiedenen Stromesdichtigkeiten die gleiche bleibt. Indess ist eine secundäre Wirkung des Chlors auf das Lösungswasser und dadurch bewirkte Sauerstoffentwickelung nicht ausgeschlossen.

Danach würde der Strom bei verschiedener Dichtigkeit sich jedesmal im Verhältniss der Leitungsfähigkeiten unter den gemischten Körpern theilen und beide zersetzen (vergl. indess das Capitel Theorie der Elektrolyse). Treten dann nur die Ionen des einen wirklich frei an den Elektroden auf, so wäre dies durch secundäre Vorgänge bedingt.

Die oben erwähnte Abscheidung des Wasserstoffs bei der Elektrolyse des Kupfervitriols durch Ströme von grosser Dichtigkeit ist ebenfalls secundär nur dadurch hervorgerufen, dass durch den elektrolytischen Process weniger Kupfer (nur etwa $^1/_3$ Aeq.) durch die Lösung zur negativen Elektrode geführt wird, als sich dort metallisch niederschlägt. Die Lösung an jener Elektrode verdünnt sich und entfärbt sich, so dass an derselben eine (schwach saure) Wasserschicht entsteht, aus der sich an der Elektrode selbst Wasserstoff, abscheidet (s. den folgenden Abschnitt). Je schwieriger in die Wasserschicht Kupfervitriol aus der umgebenden Lösung diffundirt, desto eher erscheint der Wasserstoff, so z. B. wenn die negative Elektrode horizontal über der positiven Elektrode in der Lösung liegt[2]). Auch konnte bei dem von Magnus benutzten Apparate leicht etwas Säure von der positiven zur negativen Elektrode diffundiren.

Ist die Lösung sauer, so wird der Strom zum grössten Theil durch die gut leitende Säure geleitet und scheidet aus dieser an der negativen Elektrode Wasserstoff ab, welcher in statu nascendi secundär schwammiges Kupferhydrür neben dem aus der Kupferlösung gefällten Kupfer bilden kann.

---

[1]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 105, p. 156, 1858*. — [2]) Smee, Phil. Mag. 25, p. 437, 1844*.

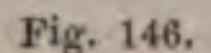
I. Elektrolyse mehrerer hinter einander geschichteter Lösungen.

Sind in den Stromkreis **hinter einander** mehrere zersetzbare 6
üssigkeiten, z. B. Salzlösungen, eingeschaltet, die sich gegenseitig be-
ihren, so treten oft complicirte Erscheinungen, Durcheinanderschiebun-
en der Ionen der einen Flüssigkeit durch die andere und Ueberfüh-
ungen derselben zu den Elektroden ein.

In dieser Art sind viele Versuche angstellt worden, von denen wir
nige der vorzüglichsten erwähnen wollen.

Hisinger und Berzelius bedienten sich eines ∩förmigen Roh-
s, in dessen beide Schenkel von unten vermittelst zweier Korke die
lektroden, Eisen- und Golddrähte, eingeschoben wurden. — In der
beren Biegung hatte das Rohr eine Oeffnung, durch welche beide Schen-
l mit beliebigen Lösungen gefüllt werden konnten, auf die dann noch
hutsam eine dritte Lösung gegossen wurde, welche die Biegung aus-
llte.

Davy verband dagegen zwei Gläser *A* und *C*, Fig. 146, welche
e unten eingeschmolzenen Elektroden enthielten, durch Amianthdochte
mit einem mittleren Glase *B*; die Gläser wurden mit beliebigen Flüssigkeiten gefüllt. — Andere Beobachter verbanden die die Elektroden enthaltenden Gläser mit einem mittleren Glase durch heberförmige Glasröhren.


Fig. 146.



Gmelin verwendete meist Uförmige Röhren, deren untere Biegung mit der einen Flüssigkeit gefüllt wurde, während vorsichtig in die Schenkel die anderen Flüssigkeiten gegossen wurden. Zuweilen wurden die Flüssigkeiten auch
rch Baumwollenpfropfen von einander getrennt.

Daniell und Miller endlich bedienten sich ihres durch Wände
n porösem Thon in Abtheilungen getheilten Apparates (Fig. 128, S. 472)
r Aufnahme der Lösungen.

Auf die eine oder andere Weise wurden die in folgender Tabelle
rzeichneten Resultate erhalten. Unter *A* ist die die positive Elektrode,
ter *C* die die negative umgebende Flüssigkeit aufgeführt. Unter *B*
die Lösung angegeben, welche zwischen beiden Lösungen *A* und *C*
geschaltet ist. Diese Lösung fehlt bei einzelnen Versuchen, wo die
sungen *A* und *C* direct mit einander verbunden sind.

	Vor der Elektrolyse			Nach der Elektrolyse
	A (+)	B	C (−)	
1	Salmiak . . .	Wasser . . .	Schwefelsaures Kali	In A Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure In C Kali und Ammoniak
2	Chlorcalcium .	Wasser . . .	Wasser . . .	In A an der + Elektrode von Eisen Chloreisen, in C an einer — Elektrode von Gold Kalk
3	Wasser . . .	Wasser . . .	Chlorcalcium .	Die + Eisenelektrode in A oxydirt, in A Chloreisen und wenig Chlorcalcium, in C Kalk
4	Wasser . . .	Wasser . . .	Salpeter . . .	Die + Eisenelektrode oxydirt, in A salpetersaures Eisenoxyd, in C wenig Ammoniak
5	Salpetersaurer Strontian	2 Zoll langer Tuberosenstengel	Wasser . . .	Das Wasser in C sogleich grün und in A roth. Erst in C Kali und Kalk, später Strontian
6	Wasser . . .	Ammoniak, Kali, Kalk oder Natron	Schwefelsaures Kali, Chlornatrium, salpetersaures Kali	In A Säure; ist die Lösung in B concentrirt, erst später
7	Chlornatrium, salpetersaures Kali, schwefelsaures Natron, Chlormagnesium	Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure	Wasser . . .	In C Alkali
8	Wasser . . .	Baryt oder Strontian	Schwefelsaures Kali	In B schwefelsaurer Baryt od. Strontian In A keine Schwefelsäure
9	Chlorbarium .	Concentrirte Schwefelsäure	Wasser . . .	In B schwefelsaurer Baryt In C kein Baryt
10	Schwefelsaures Eisenoxydul	Chlorwasserstoffsäure	Wasser . . .	Auf dem Amianthdocht gegen C hin Eisenoxydulhydrat
11	Schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Bleioxyd, Zinnchlorür	Chlorwasserstoffsäure	Wasser . . .	Analog der Elektrolyse 10
12	Wasser . . .	Schwefelsaures Kali	Chlorbarium .	In A bald Schwefelsäure, später Chlorwasserstoffsäure

1 bis 4) Hisinger und Berzelius, Gilb. Ann. **27**, p. 290, 1807*. — 5 bis 12) Davy, Phil. Trans. 1807, p. 22*; Gilb. Ann. **28**, p. 30*.

Vor der Elektrolyse			Nach der Elektrolyse
A (+)	B	C (—)	
Schwefelsaures Kali	Chlorbarium	Wasser . . .	In C bald Baryt, später Kali
Chlorbarium .	Schwefelsaures Kali	Wasser . . .	In C bald Kali; Baryt erscheint nicht
Wasser . . .	Schwefelsaures Silberoxyd	Chlorbarium .	In A nur Schwefelsäure, keine Chlorwasserstoffsäure In B Chlorsilber
Wasser mit Malventinctur	Schwefelsaures Natron	Schwefelsaures Natron	Die Röthung zuerst unmittelbar an der positiven Elektrode, dann zur Grenzfläche der Lösungen vordringend
Schwefelsaures Kali	Schwefelsaures Kali	Wasser . . .	In C Kali
Salpetersaurer Kalk	Salpetersaurer Kalk	Wasser mit Malventinctur	An der — Elektrode zuerst Grünfärbung der Lösung, dann Kalk; an der Grenze von B und C Nadeln von Kalkhydrat
Schwefelsaure Magnesia	Schwefelsaure Magnesia	Wasser . . .	An der — Elektrode in C keine Magnesia An der Grenze von A und C Absatz von Magnesia
Salmiak . . .	Schwefelsaures Natron	Schwefelsaures Natron	In A Schwefelsäure, in C kein Ammoniak
Salmiak . . .	Chlornatrium	Schwefelsaures Natron	In A keine Schwefelsäure, in C kein Ammoniak
Kochsalz . . .	Chlorcalcium .	Salpetersaures Ammoniak	In A keine Salpetersäure, aber Chlorsäure
Salmiak . . .	Concentrirte Schwefelsäure	Phosphorsaures Natron	In A keine Phosphorsäure In C kein Ammoniak
Salpetersaurer Kalk	Salpetersaures Natron	Salmiak . . .	In A kein Chlor, in C kein Kalk
Salpetersaures Bleioxyd	Salpetersäure	Salpetersaures Kali	An der + Elektrode Bleisuperoxyd, an der — Elektrode kein Blei
Salpetersaures Bleioxyd	Salpetersaures Kali	Salmiak . . .	In A kein Chlor, an der — Elektrode kein Blei
Salpetersaures Kupferoxyd	Salpetersaures Kupferoxyd	Salmiak . . .	In A kein Chlor, an der — Elektrode kein Kupfer
Schwefelsaures Kupferoxyd	Schwefelsaures Natron	Salmiak . . .	Ebenso

13 bis 15) Davy, Phil. Trans. 1807, p. 22*; Gilb. Ann. 28, p. 30*. — bis 28) Gmelin, Pogg. Ann. 44, p. 21, 1838*. — 19) Auch Faraday, p. Res. Ser. 5, §. 494, 1833*.

Vor der Elektr

	A (+)	B
29	Salpetersaures Kupferoxyd	Salpetersau Kalk
30	Salpetersaures Silberoxyd	Salpetersaur Silberoxy
31	Wasser . . .	Chlornatrium
32	Schwefelsaures Alkalisalz	Barytsalz
33	Salpetersaures Kupferoxyd	—
34	Alkalisalz . .	—
35	Salpeter . . .	Salpeter .
36	Salpeter . . .	Salpeter .
37	Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali	—

Aehnlich

38	Schwefelsaure Thonerde od. Eisenoxyd	—
39	Schwefelsaures Kupferoxyd	—
40	Verd. Schwefelsäure	—
41	Schwefelsaure Magnesia-Kali	—

29 bis 30) Gmelin, Pog
querel, Traité 3, p. 218, 183
1840, 1, p. 209 u. 1844, 1, p. 1

Vor der Elektrolyse			Nach der Elektrolyse
(+)	B	C (−)	
-felsaures -feroxyd	—	Schwefelsaures Kali	Kein Kupfer an der — Elektrode. An der Grenze der Lösungen Kupferoxydhydrat

Aehnlich schwefelsaures Zinkoxyd

-felsaures -feroxyd	—	Kalilauge . .	An der + Elektrode Sauerstoff, an der — Elektrode Wasserstoff; an der die Lösungen trennenden Blase Kupfer, Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat, wenig Gas
-ersaures -eroxyd Bleioxyd	—	Kalilauge . .	An der + Elektrode Sauerstoff und Superoxyd
-felsaure -nesia	—	Kalilauge . .	An der Blase Magnesia
-ersaures -cksilber- -lul	—	Kalilauge . .	An der Blase Quecksilbertröpfchen, welche durch die Blase hindurchdringen

-Aehnlich auch schwefelsaures Palladiumoxyd und Eisenoxydul

-r . . .	—	Bromjod . . .	An der — Elektrode Jod, an der + Elektrode Sauerstoff und an der Grenzfläche der Lösungen keine Abscheidung
-od . . .	—	Wasser . . .	Keine Abscheidung von Jod
-r . . .	—	Jodwasserstoff	An den Elektroden Sauerstoff und Wasserstoff
-sserstoff	—	Wasser . . .	An den Elektroden Jod und Wasserstoff

-o Jodkalium und Wasser, Chlorwasserstoffsäure und Wasser u. s. f.

-is 46) Daniell u. Miller, Phil. Trans. 1840, 1, p. 209 u. 1844, 1, p. 18*; -n. Ergänzbd. 1, p. 580 und 64, p. 18*. — 47 bis 50) Connel, Phil. 18, p. 241 u. 353, 1841*.

-Erklärung dieser Resultate ergiebt sich aus der Betrachtung, 673
-Strom beide von ihm hinter einander durchströmte Flüssig-
-ersetzt und ihre Ionen theils an den Elektroden, theils an
-nzfläche der Flüssigkeiten ausscheidet. An letzterer verbinden

sich die abgeschiedenen Stoffe und die neu gebildete Verbindung fällt nieder, wenn sie in dem Lösungsmittel unlöslich ist, oder sie tritt mit in den Kreis der hinter einander geschichteten, vom Strome durchflossenen und elektrolysirten Körper ein.

Ist z. B. der eine Schenkel eines Uförmigen Rohres, in welchen die positive Elektrode, z. B. von Platin, eintaucht, mit Lösung von schwefelsaurer Magnesia, der andere Schenkel, der die negative Elektrode enthält, mit Wasser gefüllt, welches man vorsichtig über die Lösung der schwefelsauren Magnesia hinübergegossen hat, dass beide sich nicht mengen, so scheidet sich an der negativen Elektrode Wasserstoff, an der positiven Sauerstoff und Schwefelsäure ab. An der Grenzfläche beider Flüssigkeiten sollte im Wasser 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Säure aus den im Wasser enthaltenen Salztheilchen, in der Magnesialösung 1 Aeq. Magnesium frei werden. Ist aber die Ueberführungsgeschwindigkeit der gebildeten Säure zum positiven Pol kleiner als die des Magnesiums zum negativen, so findet die aus dem Sauerstoff und dem Magnesium entstehende Magnesia nicht die zur Bildung von Sulfat genügende Säuremenge und Magnesiumhydroxyd fällt an der Grenzfläche in weissen Flocken nieder.

Hätte man statt der schwefelsauren Magnesia schwefelsaures Kali angewandt, so hätte sich an der Grenzfläche der Flüssigkeiten kaustisches Kali gebildet, welches sich auch zum Theil im Wasser verbreitete. Dadurch wäre nun eine Reihe von drei Flüssigkeiten, Wasser, Kali, Lösung von schwefelsaurem Kali, in den Stromkreis eingeschaltet. Da der Strom immer wieder aus dem gebildeten Kali auf der Seite der negativen Elektrode an der Grenzfläche mit dem unveränderten Wasser Kalium ausscheidet, welches sich mit dem gleichzeitig aus dem Wasser ausgeschiedenen Sauerstoff zu Kali verbindet, so verbreitet sich so allmählich das Kali bis an die negative Elektrode selbst.

Giesst man in den Schenkel an der negativen Elektrode eine Lösung von schwefelsaurem Natron oder Schwefelsäurehydrat, in den anderen Wasser, so breitet sich entsprechend die Säure allmählich bis zur positiven Elektrode durch das Wasser hindurch aus.

674 In gleicher Weise erklären sich die meisten der in den Tabellen aufgeführten Resultate. — Je nachdem die an der Grenzfläche der Lösungen gebildeten Stoffe leichter in die Lösungen hinein diffundiren, je nachdem sie besser oder schlechter den Strom leiten als die ursprünglichen Lösungen und demnach mehr oder weniger an der Zersetzung theilnehmen, je nachdem endlich ein grösserer oder geringerer Theil des in der einen oder anderen Lösung befindlichen Stoffes mit grösserer oder geringerer Geschwindigkeit zu der einen Elektrode geführt wird (vergl. den Abschnitt: Wanderung der Ionen), geht die Fortführung der Ionen der einen Flüssigkeit durch die andere schneller oder langsamer vor sich.

Bei den Versuchen 38 und 39 z. B. scheiden sich an der Grenzfläche
n der posisiven Elektrode befindlichen Lösungen der schwefelsauren
erde, oder des schwefelsauren Eisenoxyds oder Kupferoxyds und der
egative Elektrode umgebenden Schwefelsäure die Radicale Alumi-
, Eisen, Kupfer ab, welche sich aber sogleich mit dem aus der
efelsäure kommenden negativen Ion SO_4 zu neuem Salz verbin-
Das neugebildete Salz mischt sich mit der verdünnten Schwefel-
. Letztere leitet aber so viel besser als das in ihr gelöste Salz,
der Strom fast nur die Säure durchfliesst und das Salz nur wenig
tzt. Die Ausbreitung desselben zur negativen Elektrode hin findet
nur sehr langsam statt. — Ebenso würde es sich z. B. im Versuche
erhalten, wo in dem Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd und
efelsaurem Kali, in welches das schwefelsaure Kupferoxyd-Kali in der
ng zerfällt, hauptsächlich das letztere, besser leitende Salz zersetzt
das Kalium zum negativen Pol geführt wird. Die dabei beobachteten
ivalentverhältnisse würden sich wohl mit Abänderung der Bedin-
en des Versuchs, z. B. der Concentration der Schwefelsäure u. s. f.,
n. — Bei den Versuchen 43 und 46 scheidet sich an der Blase,
e die die positive Elektrode umgebende Kalilauge von der an der
iven Elektrode befindlichen Lösung eines Metallsalzes trennt, neben
Oxyd des Metalles auch reines Metall ab. Dies könnte davon her-
n, dass das in den Poren der Blase durch die Kalilauge gefällte
loxyd sich wie ein metallischer Leiter verhält, an welchem sich
seits aus dem Metallsalz das Metall, anderseits aus dem Kali Sauer-
abscheidet. — In einzelnen Fällen, z. B. bei den Versuchen 35
36, kann die Ueberführung eines Stoffes, z. B. der Schwefelsäure,
em an der negativen Elektrode befindlichen schwefelsauren Kupfer-
durch Salpeterlösung zur positiven Elektrode auch dadurch theil-
gehindert werden, dass dieselbe bei ihrem Auftreten an der Grenz-
der Lösungen mit dem daselbst zugleich erscheinenden Sauerstoff
Kalium sich zu schwefelsaurem Kali vereint. Dieses Salz verbindet
mit dem schwefelsauren Kupferoxyd zu einem schwerer löslichen
elsalze, welches aus der Lösung niederfällt, wenn es an einer Stelle
össerer Menge gebildet ist.

Dieses Resultat hängt also nur secundär von der Bildung des
er löslichen Salzes ab. Die Voraussetzung von Becquerel, dass
ichter löslichen Salze, wie z. B. in dem Versuche 36 das salpeter-
Kali und salpetersaure Kupferoxyd, leichter zersetzt werden sollen,
as schwerer lösliche schwefelsaure Kupferoxyd, ist danach zur Er-
ng der Erscheinungen nicht nöthig.

Jedenfalls darf man, wenn ein Stoff, wie im Versuch 38 die Thon-
u. s. f., nicht zur negativen Elektrode, in Versuch 21 bis 24 die
efelsäure oder Salpetersäure, das Chlor oder die Phosphorsäure wäh-
des Verlaufes des Versuches nicht zur positiven, das Ammoniak
der Kalk nicht zur negativen Elektrode wandern, nicht unmittel-

bar schliessen, dass diese Stoffe überhaupt unter gewissen Bedingungen nicht durch den Strom fortgeführt werden, sondern man muss auf die die Versuche ändernden secundären Einflüsse genau Rücksicht nehmen.

Je nach Aenderung der Dichtigkeit der Lösungen an der Grenzfläche, wie sie durch die elektrolytischen Processe, die Wanderung der Ionen u. s. f. bedingt ist, kann die Grenze beim Durchleiten des Stromes verschwinden oder noch schärfer definirt werden[1]).

675 Einige der erwähnten Versuche (16 und 18) ergeben das unserer Erklärung scheinbar widersprechende Resultat, dass z. B. bei der Elektrolyse von Wasser und schwefelsaurem Natron oder von salpetersaurem Kalk und Wasser, welche resp. die positive und negative Elektrode umgeben, zuerst unmittelbar an jener Elektrode eine Abscheidung von Säure, an dieser die Abscheidung von Basis auftritt, und die so gebildeten Stoffe sich erst von den Elektroden aus allmählich gegen die Grenzfläche der Flüssigkeiten ausbreiten. Aehnliche Erfahrungen hat Davy gemacht, als er die Gefässe *A* und *C* (Fig. 146, S. 597) mit Wasser und schwefelsaurem Kali, *B* mit Lackmustinctur füllte. An die Amianthdochte, welche die Lösungen verbanden, wurden Stückchen von nassem Lackmuspapier geklebt. Bei der Elektrolyse erschien die durch die ausgeschiedene Säure bewirkte rothe Färbung des Lackmus zuerst dicht am Glase *A* und rückte erst allmählich gegen *B* vor. War die Salzlösung in *A*, das Wasser in *C*, und wurde der Lackmus durch Curcuma ersetzt, so ergab sich das entsprechende Resultat für die Alkaliabscheidung.

Hier möchte es fast scheinen, als wenn die aus dem zersetzten Salze zu den Polen geführten Sustanzen durch die Lackmus- und Curcumatinctur und das Wasser im freien Zustande zu den Elektroden wandern könnten, ohne zuerst an der Grenzfläche der Lösungen zu erscheinen und ohne auf ihrem Wege zu den Elektroden chemische Wirkungen zu äussern. Sie würden somit während dieses Wanderns gewissermaassen „latent" sein. — Indess ist zu beachten, dass die Lackmus- und Curcumatinctur selbst Salze enthält, dass wahrscheinlich in das Wasser geringe Salzmengen diffundirt waren, so dass nun die Abscheidung der Säure und Basis in einer ununterbrochenen, nur an verschiedenen Stellen verschieden verdünnten Salzlösung, also zuerst an den Elektroden selbst stattfand. Auch beobachtete E. du Bois-Reymond[2]), als er zwischen zwei mit Salzlösung befeuchtete Bäusche von Fliesspapier einen mit Lackmuspapier bekleideten, mit Wasser getränkten Bausch legte und die drei Bäusche zwischen die Elektroden einer 30paarigen Grove'schen Säule brachte, eine Bläuung des Lackmuspapiers an der Eintrittsstelle, eine Röthung an der Austrittsstelle des Stromes aus dem Wass

[1]) Vgl. auch Gore, Proc. Roy. Soc. 30, p. 322, 1880*; Beibl. 4, p. 534*.
[2]) E. du Bois-Reymond, Berl. Monatsber. 17. Juli 1856, p. 407*.

usch. Die oben gegebene Erklärung wird also durch diese Versuche
cht beeinträchtigt.

Die eben betrachtete Ausbreitung der Ionen bei der Elektrolyse 676
nn auch bei der Zersetzung reiner Salzlösungen zu eigenen Erschei-
ngen Veranlassung geben.

Zersetzt man z. B. eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd
ischen Platinelektroden oder unter Anwendung einer sehr kleinen
sitiven Elektrode von Kupfer, so dass die Stromesdichtigkeit an der-
ben gross ist, so scheidet sich daselbst freie Schwefelsäure aus und ver-
itet sich in der umgebenden Lösung. Der von der positiven Elektrode
mmende Strom durchfliesst also jetzt nur zum Theil bis zur negativen
ktrode reine Lösung von Kupfervitriol. Ein Theil desselben geht an
positiven Elektrode aus der abgeschiedenen Säure in die Kupfer-
ung über. An der Grenze beider tritt aus der Schwefelsäure der
n negativen Pol sich wendende Wasserstoff, aus der Lösung des schwe-
auren Kupferoxyds der mit dem Wasserstoff sich verbindende Sauer-
ff und freie Schwefelsäure aus. Letztere verbreitet sich wieder in der
sung, so dass jetzt die Säure schon weiter von der positiven zur nega-
en Elektrode vorgerückt ist. Allmählich breitet sie sich dann selbst
s zur negativen Elektrode aus, und die Vorgänge der Elektrolyse
dern sich vollkommen, da die Lösung jetzt zugleich Kupfervitriol und
eie Säure enthält[1]).

Giesst man analog in zwei durch ein Heberrohr verbundene Gläser,
elche Platinelektroden enthalten, durch Lackmus gefärbte Glaubersalz-
sung, so bläut sich dieselbe durch die Abscheidung des Natrons an der
gativen, und röthet sich durch Abscheidung von Schwefelsäure an der
sitiven Elektrode. Allmählich breitet sich das Natron und die Bläuung
n der Elektrode durch den einen Schenkel des Heberrohres, und die
ure und die durch sie erzeugte Röthung durch den anderen Schenkel
s Heberrohres bis oben hin aus[2]).

Verhindert man diese Ausbreitung der freien Säure und des Alkalis
cht, z. B. durch grosse Entfernung der Elektroden von einander, so
önnen die bei der Elektrolyse erhaltenen Resultate fehlerhaft ausfal-
n, wenn man nicht die Trennung der die Elektroden umgebenden
lüssigkeiten vornimmt, ehe sie sich an der Trennungsstelle durch jene
usbreitung verändert haben. Wenn die Zersetzungsproducte sich von
n Elektroden so weit ausgebreitet haben, dass sie in dem Verbindungs-
hr der Gefässe zusammentreffen, in denen sich die Elektroden befinden,
kann ein Theil des schon zersetzten Salzes sich wieder herstellen.
adurch ist erklärlich, wie Magnus bei der Elektrolyse von schwefel-
urem Natron beobachtet hat, dass sich statt eines Aequivalentes freier

[1]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 99, p. 197, 1856* u. 104, p. 166, 1858*.
[2]) Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 105, p. 168, 1858*.

Schwefelsäure nur 60 bis 80 Proc. desselben an der positiven Elektrode abschieden.

677 Einige von mir angestellte Versuche belegen dies noch weiter. Verschiedene Lösungen von schwefelsaurem und salpetersaurem Kupferoxyd und Silberoxyd wurden in dem §. 549 beschriebenen Apparate zersetzt. Wurden dabei statt der Kupfer- und Silberelektroden solche von Platin angewendet, dass sich die Säure frei an der positiven Elektrode abschied und allmählich durch die Lösung bis zur negativen Elektrode verbreitete, so floss der Strom grösstentheils durch die Säure, und die Ueberführung des Metalles verminderte sich. — Der Gesammtgehalt der Lösung an der negativen Elektrode an Metall betrug dann nach der Elektrolyse mehr:

Lösung	Gehalt in 100 ccm	Procente des Aequivalentes
Schwefelsaures Kupferoxyd	3,67 g	18,1
	1,52 „	18,6
Salpetersaures Kupferoxyd	1,662 „	24,1
Salpetersaures Silberoxyd	1,918 „	23,6

Bei Anwendung von Kupfer- resp. Silberelektroden, wodurch die Bildung freier Säure verhütet wurde, betragen nach §. 661 die übergeführten Mengen von Kupfer und Silber etwa 36 und 47 Proc.

Trotz dieser bedeutenden Verminderung der Ueberführung bei Anwendung der Platinelektroden war dennoch genau 1 Aeq. des Metalles an der negativen Elektrode abgeschieden worden. Der Wasserstoff, welcher durch den durch die Säure fliessenden Theil des Stromes an jener Elektrode entwickelt war, musste daher im Moment seiner Entstehung eine ihm äquivalente Menge Kupfer niedergeschlagen haben.

D'Almeida[1]) hat ähnliche Resultate erhalten. Bei Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd zwischen Platinelektroden war der Verlust der Lösung an der positiven Elektrode an Silber eben so gross, wie der an der negativen (an der durch Absatz von 1 Aeq. Silber die Lösung Silber verlor). Bei sauren Lösungen desselben Salzes war der Verlust an der negativen Elektrode grösser; ebenso, wenn sich bei verschiedenen Lösungen während der Elektrolyse Säure bildete.

Die die elektrolytischen Processe begleitenden Erscheinungen der elektrischen Endosmose haben wir schon §. 220 u. flgde. behandelt.

---

[1]) D'Almeida, Décomposition par la pile. Paris 1856. Ann. de Chim. et de Phys. [3] 51, p. 257, 1857*.

VII. Elektrolyse in der Kette.

Die primären elektrolytischen Erscheinungen, von denen die secun- 678
en abhängen, folgen stets dem elektrolytischen Gesetz, welches für in denselben Stromkreis eingefügten Elektrolyte seine Gültigkeit ahrt.

Dieselben primären und secundären Vorgänge, welche in den dem flusse des galvanischen Stromes in einer besonderen Zersetzungs- e ausgesetzten Elektrolyten stattfinden, müssen sich also auch unter gleichen Bedingungen in den Erregungszellen selbst zeigen.

Taucht man z. B. in verdünnte Schwefelsäure getrennt eine Platte Kupfer und eine Platte von chemisch reinem, am besten galvanisch lergeschlagenem Zink, welches nach de la Rive[1]) von der Säure nicht egriffen wird, so lösen sich beide nicht. Verbindet man aber die bei- Platten durch einen Draht, so entsteht ein galvanischer Strom, der Leitungsdraht in der Richtung vom Kupfer zum Zink, die Flüssig- vom Zink zum Kupfer durchfliesst. In letzterer dient also das Zink positive, das Kupfer als negative Elektrode. Durch den elektrolyti- en Process scheidet sich aus der verdünnten Schwefelsäure am Kupfer Aeq. Wasserstoff aus, welcher in Blasen entweicht. Am Zink bildet h 1 Aeq. SO_4, welches das Zink zu schwefelsaurem Zinkoxyd löst. — ne Platte von amalgamirtem Zink verhält sich ebenso wie eine Platte n chemisch reinem Zink.

Schliesst man daher in den Stromkreis eines einzelnen Elementes nen Wasserzersetzungsapparat, ein Kupfer- oder Silbervoltameter ein, wird in denselben genau 1 Aeq. Wasser zersetzt, 1 Aeq. Silber oder pfer abgeschieden, während sich in dem Elemente 1 Aeq. Zink auflöst.

Bei der elektrolytischen Wasserzersetzung durch ein einzelnes Ele- nt erhält man also gerade ebenso viel Wasserstoff, wie wenn man das i der Elektrolyse in der Säule verbrauchte Zink direct in verdünnter ure aufgelöst hätte.

Hat man mehrere (n) Elemente hinter einander zur Säule geordnet, geht in jedem Elemente derselbe Process vor sich, und auf jedes quivalent einer Verbindung, welches in einem in den Stromkreis ein- schalteten Zersetzungsapparate zersetzt wird, werden in der Säule im nzen n Aequivalente Zink verbraucht.

Die in der Säule verbrauchte Zinkmenge ist demnach r Intensität des erzeugten Stromes und der Anzahl der nter einander verbundenen Elemente direct proportional.

---

[1]) de la Rive, Bibl. univ. 43, p. 391*; Pogg. Ann. 19, p. 221, 1830*.

679 Stellt man eine Platte von rohem käuflichem Zink einer Kupferplatte in verdünnter Schwefelsäure gegenüber, so löst sich die erstere unter Wasserstoffentwickelung schon für sich in der Säure auf. Durch den stattfindenden elektrolytischen Process bei Verbindung beider Platten kann, namentlich wenn die Zinkplatte aus ziemlich reinem Metall besteht und daher nur wenig von der Säure angegriffen wird, die Auflösung wesentlich beschleunigt werden.

Ist die Oberfläche des Zinks nicht gross im Verhältniss zur Oberfläche des Kupfers, so kann sich der elektrolytisch entwickelte ozonisirte Sauerstoff mit dem am Zink entweichenden Wasserstoff verbinden, und sich so das Zink ohne Wasserstoffentwickelung auflösen. Dann erscheint nur der Wasserstoff am Kupfer allein, und das chemische Verhalten der Kupfer- und Zinkplatte in dem sauren Wasser ist scheinbar umgekehrt[1].

680 Auch in den Elementen mit zwei Flüssigkeiten, die durch eine poröse Wand von einander getrennt sind, treten ähnliche elektrolytische Erscheinungen ein.

In der Grove'schen, Bunsen'schen, Daniell'schen Kette z. B. wird auf 1 Aeq. im Voltameter zersetzten Wassers zugleich 1 Aeq. Zink gelöst, indem sich aus der dasselbe umgebenden Säure 1 Aeq. SO_4 abscheidet. Aus den das negative Metall, Platin oder Kohle oder Kupfer umgebenden Flüssigkeiten, z. B. Salpetersäure oder Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, scheidet sich auf jenen Metallen Wasserstoff ab, der aber sogleich oxydirt wird, oder metallisches Kupfer. An der Grenzfläche der Lösungen begegnet sich der aus der verdünnten Säure abgeschiedene Wasserstoff mit dem aus der Salpetersäure austretenden NO_6 oder dem aus dem Kupfervitriol kommenden SO_4 und verbindet sich mit ihnen zu Salpetersäurehydrat und Schwefelsäurehydrat. — Zugleich wird durch den Process der elektrischen Endosmose beständig Flüssigkeit in der Richtung des positiven Stromes von der die Zinkplatte umgebenden Schwefelsäure zu der das negative Metall umgebenden Flüssigkeit durch die Thonwand geführt. Durch diesen Vorgang steigt allmählich das Niveau der Flüssigkeit an dem elektronegativen Metall. Die Ueberführung ist hier nur gering, da die verdünnte Säure sehr gut leitet. Bei Anwendung von Kochsalz oder Zinkvitriollösung an Stelle derselben tritt sie stärker hervor. Sie zeigt sich daher namentlich bei den mit Säure geladenen Elementen, wenn dieselben schon längere Zeit im Gebrauche waren, und so schon ein grosser Theil der Säure zur Bildung von Zinkvitriol verwendet ist.

Durch diese elektrisch-endosmotische Fortführung der Lösungen wird zugleich die Ueberführung der an der Grenzfläche derselben gebildeten Stoffe, sowie die gewöhnliche endosmotische Bewegung der Flüssigk[eiten]

---

[1] Henrici, Pogg. Ann. 79, p. 571, 1850*; vergleiche auch 58, p. [...] 1843*.

elektronegativen Metall zu der das Zink umgebenden Lösung bis zu em gewissen Grade gehindert.

681 Aehnliche elektrolytische Vorgänge in den Elementen selbst treten ar häufig in Thätigkeit.

So entwickelt z. B. ein Gemenge von Zink- und Kupferfeilen in asser Wasserstoffgas, da sich durch Berührung der Feilspäne eine ihe kleiner galvanischer Elemente bildet, deren Ströme das Wasser setzen [1]).

Ebenso oxydirt sich z. B. Zink viel leichter an der Luft oder in asser, wenn es mit einem elektronegativen Metall, z. B. Kupfer, in Bearung ist, als für sich, da auch hier durch das Wasser oder die hygropische Feuchtigkeit zwischen den Metallen Ströme entstehen, welche dem Zink den Sauerstoff des Wassers abscheiden. Diese chemische rkung des galvanischen Stromes wurde schon im Jahre 1780 von ch beobachtet [2]).

Umgekehrt wird ein schwer oxydirbares Metall (Kupfer) bei Berühg mit Wasser und Luft viel schwerer oxydirt, wenn es mit einem chter oxydirbaren, elektropositiven (Zink) in Contact ist, als für sich, durch die entstehenden Ströme Wasserstoff auf seiner Oberfläche abschieden wird [3]).

682 Schon zwischen den verschiedenen Stellen ein und desselben Metals und einer darauf befindlichen Feuchtigkeitsschicht können Ströme tstehen, welche elektrolytisch wirken.

Legt man z. B. auf eine polirte Zinkplatte befeuchtetes Curcumapier oder blaues Lackmuspapier, so bilden sich auf ersterem rothaune und auf letzterem rothe Flecke. Rothes Lackmuspapier wird an n der Röthung des Curcumapapieres entsprechenden Stellen bläulich. ter den rothen Flecken des Curcumapapieres, sowie den nicht verderten Stellen des Lackmuspapieres bleibt die Zinkplatte blank; unter n nicht veränderten Stellen des Curcumapapieres, unter den rothen ellen des Lackmuspapieres ist sie dagegen oxydirt und angelaufen [4]). — ne dünne Schicht Lackmustinctur, auf eine polirte Zink- oder Eisenatte gegossen, zeigt ganz ähnliche Erscheinungen. Es entstehen dunkle ttelpunkte in der Lösung, um die sich beim Zink rothe, durch abschiedene Säure, beim Eisen braungelbe, durch Eisenoxydhydrat erugte Ringe bilden. — Liegen mehrere Mittelpunkte neben einander,

[1]) Wilson, Nichols. Journ. 3, p. 147*; Gilb. Ann. 14, p. 238, 1803*. — Vgl. Alex. v. Humboldt's gereizte Muskelfaser, 1, p. 472*; Priestley, rsuche p. 119, 1780*; Fabroni, Journ. de Phys. 49, p. 348*; Gilb. Ann. p. 428*. Ritter, Gilb. Ann. 2, p. 81, 1799*. — [3]) Reinhold, Gilb. Ann. , p. 309, 1802*. — [4]) Jäger, Gilb. Ann. 11, p. 288, 1802*. Berzelius, b. Ann. 27, p. 316, 1807*; auch Fechner, Lehrbuch, p. 428*. Aehnliche rsuche von Malavasi mit Jodkaliumkleisterpapier (Atti di Modena 1879; ibl. 4, p. 141*).

so vereinen sich die Grenze
Linien.

Der Grund hierfür lieg
halten Kohlentheilchen und
elektronegativeren Stoffen be
theilt sind. Bei Bedecken
cuma entstehen Ströme zwis
Masse des Zinks oder Eisens,
dieser der Sauerstoff und die
nen Salze abgeschieden werde
man erhalten, wenn man ein
auf eine Zink- oder Eisenplatt
oder Lackmuspapier auf ihrer

Ganz analog giebt Lackm
lösung benetzt ist, auf Zinnpl
platten geschieht dies nur zu

Auf Zinkplatten giebt so
gewöhnliches Lackmuspapier;
Flecke, wohl weil hier alles
sogleich mit dem Zink zu Chl
den Salzen des gewöhnlichen
Säure sich der Verbindung n
oxyd entziehen könnte, und
Reaction der Zinksalze.

Von dieser Ungleichheit
lirtes Eisen an der Luft häuf
und in lufthaltigem Wasser be
indem daselbst wahrscheinlic
Eisen eingesprengt sind, als a
gebung aus der auf dem Eis
Wasser, in welches dasselbe e

683 Aus denselben Gründen e
in verdünnter Schwefelsäure
Gasentwickelung auflöst, wä
schem Wege dargestelltes, in

Auch hier entstehen zw
Stoffen galvanische Ströme, v
rührung gebracht hätte. An
tronegativer sind als das Zink
dem Zink der Sauerstoff und
Somit ist die Wasserstoffentw
eigentlich ein galvanischer P

---

[1]) De la Rive, Bibl. univ.

zu erzielen, muss die verdünnte Schwefelsäure zwischen 25 bis Schwefelsäurehydrat enthalten, also den entstehenden galvani- römen möglichst geringen Widerstand darbieten.

lgamirt man das Zink auf seiner Oberfläche mit Quecksilber, so ein Theil des ersteren in letzterem auf, und beim Abreiben mit ich werden die fremden Metalle auf seiner Oberfläche entfernt. nunmehr ganz homogenen Oberfläche von in Quecksilber ge- ink können keine Ströme entstehen, welche die Auflösung s bedingen[1]). Dies ist der wahrscheinliche Grund, weshalb sich irtes Zink nicht in verdünnter Schwefelsäure löst. — Will man irtes Zink dennoch auflösen und zur Wasserstoffentwickelung , so braucht man nur zu demselben Kupferfeile hinzuzulegen, durch die zwischen den heterogenen Metallen entstehenden er Wasserstoff des sauren Wassers am Kupfer entweicht.

andere Erklärung der Unlöslichkeit des amalgamirten Zinks in er Säure ist schon von Daniell[2]) gegeben worden. Er nahm sich dasselbe mit einer dünnen Wasserstoffschicht bedeckt, welche er Auflösung schützt. Diese Abscheidung von Wasserstoff ist erkennen, da sich das amalgamirte Zink beim Einsenken in e Säure anfangs meist mit Wasserstoffblasen bedeckt, die beim n der Luft über der Säure schnell entweichen.

h d'Almeida[3]) hat diese Ansicht zu bestätigen versucht.

lgamirt man in einer einfachen Kette die Kupferplatte, so ad- ie Wasserstoffblasen gleichfalls; ebenso verhält sich reines Queck- lches man dem Zink gegenüberstellt; die Wasserstoffblasen haf- rosser Festigkeit an seiner Oberfläche und können durch Rühren entfernt werden, so dass die Intensität des Stromes steigt.

l das Quecksilber mit Chlorwasserstoffsäure, das Zink mit ver- chwefelsäure umgeben, so entwickeln sich die Wasserstoffblasen em viel lebhafter, da sie sich nun in einer mit einem Gase ge- Flüssigkeit bilden, wo sie leichter entweichen sollen. In Folge ürden sie, wenn in der Chlorwasserstoffsäure das Quecksilber e Zinkplatte ersetzt wird, auch von letzterer leichter entweichen, dünnter Schwefelsäure. Die Zinkplatte würde mithin weniger und löste sich leichter auf. — Dieselbe Wirkung hat bei An- von verdünnter Schwefelsäure ein Zusatz von schweflichter derselben. Eine amalgamirte Kupferplatte eines einfachen Ele- ird durch dasselbe Verfahren entsprechend vom abgeschiedenen off befreit und depolarisirt. Der Wasserstoff entweicht an glat- n schwerer, so dass auf diese Weise die Amalgamation des Zinks

---

raday, Exp. Res. Ser. 8, §. 1000, 1834*. — [2]) Daniell, Phil. Trans. 1, p. 108*; auch de la Rive, Archives 3, p. 161, 1843, N. S. 34, 39*. — [3]) d'Almeida, Compt. rend. 68, p. 442, 1869*.

durch Glättung seiner Oberfläche ein stärkeres Anhaften der Wasserstoffblasen und so einen Schutz gegen die Auflösung bedingen könnte. Legt man an eine amalgamirte Zinkplatte eine Glasplatte, welche sie in einer Linie berührt und mit ihr einen sehr kleinen Winkel bildet, so entweichen die Gasblasen sogleich an der Berührungslinie.

So ist auch die Polarisation der Elektroden um so grösser, je glatter die Oberflächen sind, um so kleiner, je rauher sie sind, wie z. B. im Smee'schen Element am platinirten Platin, im Poggendorff'schen Element am rauhen Kupfer (s. w. u.).

684 Eine Erscheinung, welche sich an die betrachteten anschliesst, ist die Fällung einzelner Metalle aus den Lösungen ihrer Salze durch andere Metalle.

Senkt man z. B. einen Eisenstab in eine Kupferlösung, so bewirken die zwischen den heterogenen Stellen des Eisens entstehenden galvanischen Ströme eine Fällung des Kupfers. Da letzteres elektronegativ gegen Eisen ist, so bilden sich neue Ströme, welche durch die Lösung vom Eisen zu dem gefällten Kupfer strömen, und auf letzterem von Neuem Kupfer präcipitiren. Zugleich löst sich eine der niedergeschlagenen Kupfermenge äquivalente Menge des elektropositiven Metalles, Eisen, auf. — In ganz ähnlicher Weise beobachtete Darcet[1] zufällig, dass ein neben einer mit Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd gefüllten Flasche liegender Stahlstab sich nach und nach völlig in einen gleichgestalteten Stab von reinem Silber umgewandelt hatte, indem durch einen Sprung in der Flasche ganz allmählich die Silberlösung zu dem Stab hingeflossen war und sich an demselben zersetzt hatte.

Ist aber das in der Lösung befindliche Metall elektropositiver als das hineingesenkte, so würde, selbst wenn sich im ersten Moment durch die Ungleichheit der Oberfläche des letzteren ein kleiner Theil von demselben präcipitirt hätte, dieser doch gleich darauf durch die Ausscheidung des elektronegativen Bestandtheiles der Lösung daran wieder gelöst werden. Nach den früher angegebenen Spannungsreihen kann man leicht bestimmen, welche Metalle durch andere aus ihren Lösungen gefällt werden. — Legirungen von Metallen verhalten sich den Metallen ganz analog. So fällt z. B. Messing Quecksilber- und Silbersalze nicht, wohl aber Kupfersalze. 12löthiges Silber reducirt noch Quecksilber. Aehnlich verhält sich auch z. B. Phosphor, der Kupfer aus seinen Lösungen reducirt u. s. f.

Sehr wesentlich ist hierbei der elektronegative Bestandtheil des Salzes in der Lösung, da sich mit Aenderung desselben die Stellung der Metalle in der Spannungsreihe ändert. — So fällt Silber wohl Gold aus einer neutralen Lösung von Chlorgold, sehr schlecht aber aus einer Lösung von Gold in Cyankalium. Ebenso fällt auch Kupfer das Queck-

---

[1]) Darcet in Becquerel u. E. Becquerel Traité, 2, p. 83, 1855*.

ser nicht aus der Lösung des schwefelsauren und salpetersauren Salzes, al aber aus der des Chlorides[1]).

Auch sehr schwer lösliche Salze, z. B. Chlorsilber, in Wasser sus-ndirt, oder sogar ganz trocken und in geschmolzenen und nachher er-rrten Stückchen, werden bei der Berührung mit Metallen (Eisen, Zink) ducirt. In dem Wasser, in welchem das Salz suspendirt ist, oder in der f dem geschmolzenen Salze aus der Luft niedergeschlagenen Feuchtig-it lösen sich nach und nach sehr geringe Mengen des Salzes auf, die ducirt werden. In ganz trockner Luft hört selbstverständlich diese Re-action auf.

Trocknes salpetersaures Silberoxyd wird gleichfalls durch Zink, Cad-ium, Zinn, Kupfer reducirt.

Die Reduction der Metalle kann dadurch gestört werden, dass die 685
offe, welche durch die Verbindung des positiven Metalles mit dem elek-onegativen Bestandtheil des gelösten Salzes gebildet werden, in dem sungsmittel unlöslich sind und so das positive Metall mit einer durchdringlichen Hülle bedecken. — So wird Kupfer durch Eisen s fast allen Kupfersalzen gefällt, nur nicht aus ammoniakalischen isungen, da sich hier das in Ammoniak unlösliche Eisenoxyd(oxydul) ldet.

Auch wenn die Oberfläche des elektropositiven Metalles durch die nwirkung des auf ihr abgeschiedenen elektronegativen Bestandtheiles s gelösten Salzes sich mit einem Stoff bedeckt, welcher eine andere ellung in der Spannungsreihe einnimmt, als das Metall selbst, kann die sfällung des in der Lösung befindlichen Metalles gehindert werden. lche Eigenthümlichkeiten treten z. B. bei der Fällung der concentrir-ten Lösungen des salpetersauren Silberoxydes durch Eisen auf (vergl. s Capitel: „Passivität").

Sind die Lösungen concentrirt oder werden sie erwärmt, so geht 686
e Reduction meist schneller vor sich, weil die Leitungsfähigkeit der isungen bedeutender ist.

Nur in einzelnen Fällen, wie z. B. bei dem Einsenken eines Eisen-abes in eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, wird e Fällung durch die Concentration der Lösung verzögert oder verhin-rt, da sich in diesem speciellen Falle an dem Eisen der elektronegative standtheil der Lösung in grösserer Dichtigkeit ansammelt, und zur ldung einer stark elektronegativen (das Eisen passivirenden) Hülle ranlassung giebt, was in verdünnteren Lösungen nicht stattfindet.

Sind die Lösungen sauer, so leiten sie besser, und zugleich mit dem etall des Salzes wird Wasserstoff abgeschieden, der secundär eine neue

[1]) Magnus, Pogg. Ann. 102, p. 15, 1857*; auch Odling, Quart. Journ. the Chem. Soc. 19, p. 289*.

Menge des Metalles fällen kann und die Bildung einer undurchdringlichen Schicht desselben auf dem fällenden Metall hindert. Hierdurch wird die Fällung meist befördert.

Alkoholische Lösungen leiten den Strom viel schlechter als wässerige, und bedingen leicht ein Niederfallen der neugebildeten Verbindungen. Deshalb werden sie meist schwerer reducirt als die wässerigen Lösungen.

687 Steht das fällende und gefällte Metall ziemlich weit in der Spannungsreihe aus einander, und verdünnt sich in Folge der elektrolytischen Processe die Lösung in der Nähe des gefällten elektronegativen Metalls, oder wird sie sauer, indem sich nicht die ganze, an dem elektropositiven Metall abgeschiedene Menge der Säure des Salzes mit demselben verbindet, so kann dann durch die zwischen den Metallen entstehenden Ströme Wasser zersetzt und eine Wasserstoffentwickelung beobachtet werden [1]).

Hat sich ferner eine grosse Menge des elektropositiven, fällenden Metalls A gelöst, ist dagegen ein Theil des gelösten Salzes b durch Fällung seines Metalles B zersetzt, so enthält die Lösung einen Ueberschuss des aus dem fällenden Metall gebildeten Salzes a. — Dann können durch die zwischen den Metallen A und B stattfindenden Ströme auch Legirungen abgeschieden werden. In verdünnten und neutralen Lösungen geht dieser Process leichter vor sich, als in concentrirten und sauren Lösungen.

So sind bei der Fällung von Silberlösungen durch Kupfer die ersten Antheile des gefällten Silbers chemisch rein, die folgenden kupferhaltig. Ebenso verhält es sich bei der Fällung der Silberlösungen durch Zinn, Zink, Blei, Cadmium, Antimon.

In einzelnen Fällen kann auch das gefällte Metall secundär auf die Lösung chemisch einwirken. Wird z. B. Kupfer aus einer Lösung von Kupferchlorid durch Zink oder Eisen gefällt, so kann sich Kupferchlorür bilden, welches später wieder reducirt wird.

In anderen Fällen kann, wenn das in Lösung befindliche Salz eine leicht reducirbare Säure enthält, letztere gleichzeitig mit dem abgeschiedenen Metall reducirt werden, so die Säure des in Wasser suspendirten arsenigsauren und arsensauren oder chromsauren Silberoxydes. — Ebenso können die übrigen, bei den elektrolytischen Processen beobachteten secundären Vorgänge auch hier bei der Metallfällung eintreten.

688 Nachdem wir auf diese Weise die hauptsächlichsten physikalischen Einflüsse bezeichnet haben, welche die Fällung eines Metalles durch ein anderes bedingen, wird es nicht nöthig sein, die vielen speciellen Versuche über diesen Gegenstand aufzuzählen, da dieselben mehr ein chemi-

---

[1]) Despretz, Gilb. Ann. 72, p. 308, 1822*.

, als ein physikalisches Interesse darbieten[1]). Wir begnügen uns, ıde Tabelle mitzutheilen, durch welche Fischer[2]) die Verhältnisse 'ällung der Metalle aus ihren Salzlösungen durch andere Metalle stellt hat. Dieselbe gilt für die meisten der gebräuchlichsten Salze. r Tabelle sind in der oberen Horizontalreihe die in Lösung befind- ı, in der vorderen Verticalreihe die reducirenden Metalle mit ihrem ischen Zeichen aufgeführt. Ein + Zeichen giebt an, dass die Re- on erfolgt; ein — Zeichen das Gegentheil.

	Au	Os	Ir	Pt	Pd	Rh	Ag	Te	Hg	As	Sb	Cu	Bi	Pb	Sn	Ni	Fe	Cd
. . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+	+
. . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+	—
. . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—
. . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—
. . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
. . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+	—	—	—
. . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—
. . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—
. . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
. . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
. . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
. . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
. . .	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
. . .	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
. . .	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
. . .	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
. . .	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
. . .	+	—	—	—	—	—	+	—	+	—	—	+	—	+	—	—	—	—

Magnesium fällt aus concentrirten Lösungen von Cobaltchlorid, Silber- , Chlorstrontium, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Eisenchlorid, auch hlorid, Manganoxydulsalzen unter Wasserstoffentwickelung die Oxyde Hydroxyde CoO, Ag_2O, $Sr(OH)_2$, HgO, $Pt(OH)_4$, $Fe_2(OH)_6$, $Zn(OH)_2$, $)_4$. Palladiumlösungen geben Oxyd und Metall, Kupfersalze Kupfer,

Vergl. ausser den citirten Abhandlungen Fischer, Gilb. Ann. **72**, p. 289, Pogg. Ann. **4**, p. 291, 1825*, **6**, p. 43*, **8**, p. 488, 1826*, **9**, 255*, **10**, p. 603, **12**, p. 499, 1828* u. **16**, p. 124, 1829*; Zimmermann, Schweigg. J. 37*; Bucholz, Gehlen's J. **7**, p. 736*; Sylvester, Nichols. J. **14**, p. 95*; ınn. **25**, p. 454, 1807*; Rose, Grotthuss phys. chem. Forschungen, p. 139, — [2]) Fischer, Verhältniss der chemischen Verwandtschaft zur galva- n Elektricität, 1830*.

Bleisalze Blei. Saures chromsaures Kali giebt damit $MgCr_2O_7$, 2KOH und Wasserstoff. Aluminiumlösungen werden wenig beeinflusst; Salmiaklösung giebt Wasserstoff und Ammoniak [1]).

689 Meist scheiden sich die Metalle in lockeren, pulverförmigen oder krystallinischen Massen aus. Nur in einzelnen Fällen, wenn die Lösungen sehr verdünnt sind und die Abscheidung sehr langsam erfolgt, bilden dieselben cohärentere Stücke, so z. B. bei der §. 684 angeführten, von Darcet beobachteten Reduction des Silbers durch Eisen. Dagegen scheidet sich das Kupfer auf einem in verdünnte Kupfervitriollösung gesenkten Eisenstabe in einem leicht abzuwischenden pulverförmigen Ueberzuge ab.

In anderen Fällen bilden die abgeschiedenen Metalle schön geformte Krystallblättchen, welche sich baumartig an einander legen. Wenn die Lösungen verdünnt sind und deshalb schlecht leiten, daher die Fällung langsam vor sich geht, werden die Krystalle am schönsten und regelmässigsten.

Am besten beobachtet man diese sogenannten Metallvegetationen bei der Fällung einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd durch Zink. Steckt man durch den Kork einer Flasche, welche eine mit etwas Essigsäure angesäuerte Lösung von 1 Thl. Bleizucker in 32 Thln. Wasser [2]) enthält, einen Zinkstab in die Lösung, so setzen sich an ihm zuerst kleine schwarzgraue Kryställchen ab, aus denen blätterförmige Krystalle von Blei hervorwachsen, an welchen sich in Folge der zwischen ihnen und dem Zink stattfindenden Ströme immer neue glänzende Krystallblättchen anlegen. — So wächst allmählich ein vollständiger Baum von Bleiblättchen, der sogenannte Bleibaum oder Saturnsbaum, durch die Lösung hindurch. Dabei setzen sich die neugebildeten Blättchen an die schon gebildeten an, so dass keine neuen Zweige des Baumes von dem Zinkstabe auswachsen und sich zwischen die älteren legen. Dies kommt daher, das die zwischen dem Zink und den angesetzten Bleiblättchen auftretenden galvanischen Ströme hauptsächlich in den concentrirteren Theilen der Lösung fliessen, wo sie noch nicht durch Absatz von Blei erschöpft ist. — Lösungen von basisch-essigsaurem Bleioxyd geben keinen schönen Bleibaum [3]), da in ihnen zugleich Bleioxyd niederfällt, und so der Bleiniederschlag körnig wird.

Lösungen von Silber geben einen ähnlichen Baum, den sogenannten Dianenbaum. Bei Anwendung verdünnterer Lösungen tritt die schon §. 592 erwähnte eigenthümliche Bildung des schwarzen Silbers ein. — Zinnlösungen geben entsprechend eine mit dem Namen des *Arbor jovis* bezeichnete Metallvegetation.

---

[1]) Kern, Chem. News **33**, p. 112*; Chem. Centralbl. 1876, p. 100, 324, 578*. — [2]) Witting und Bischoff, Gilb. Ann. **74**, p. 424, 1822*. — [3]) Van Mons, Gilb. Ann. **72**, p. 310, 1822*.

Dass bei Verbindung eines elektropositiven Metalles mit einem elek- 690
gativen in einer Lösung eines Salzes eine Fällung seines Metalles
em elektronegativen Metalle stattfindet, folgt aus der Betrachtung
dabei entstehenden Ströme. — So fällt z. B. bei Verbindung eines
- und Kupferblechs in Silberlösung auf dem Kupferbleche Silber
er. — Besteht hierbei das elektropositive Metall aus demselben Stoffe,
das Metall der Lösung und scheidet sich letzteres auf dem elektro-
tiven Metalle in Form eines dünnen, cohärenten Ueberzugs aus, so
der Strom auf, die Fällung findet nicht weiter statt. Deshalb fällt
. ein mit einem Silberblech verbundenes Kupferblech aus einer
fervitriollösung kein Kupfer aus. Dagegen reducirt ein Element
Gold- oder Kupferblech, um welches ein Cadmiumdraht gewunden
aus neutraler Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd Cad-
n, welches sich auf dem Golde niederschlägt; eben solche Elemente
Gold-Zink und Gold-Zinn reduciren concentrirte, heisse Lösun-
von schwefelsaurem Zink oder Chlorzink und von Zinnchlorür.
Ersatz der letzteren Metalle durch Eisen, Nickel, Antimon, Blei,
fer, Silber findet aber keine solche Reduction der entsprechenden
e statt. — Ein Element Kupfer-Cadmium reducirt aus schwefel-
em Cadmiumoxyd Cadmium, welches das Kupfer dicht über-
t[1]) u. s. f.

Auch ein Metalldraht, welcher in zwei verschiedene oder verschieden 691
entrirte, einander berührende Lösungen eintaucht, kann durch die
i entstehenden Ströme das Metall der einen oder anderen Lösung
uciren. — Einige interessante Versuche dieser Art sind folgende:
Bucholz[2]) goss auf eine Lösung z. B. von salpetersaurem Kupfer-
d oder Silberoxyd, von Chlorzink oder essigsaurem Bleioxyd, Wasser
der Vorsicht, dass dasselbe sich mit der Salzlösung nicht mischte.
Kupfer-, Silber-, Zink- oder Bleidraht wurde vertical durch das
ser bis in die Salzlösung gesenkt. Dabei entstand ein Strom, welcher
dem im Wasser befindlichen Theile des Drahtes durch das Wasser
die Lösung zu dem in letzterer befindlichen Ende des Drahtes strömte,
durch den auf dem Drahte die entsprechenden Metalle gefällt wur-
. — Der Versuch gelingt auch schon, wenn das Wasser oberhalb
chfalls Salz enthält, aber viel weniger als die untere Lösung. — Ist
Wasser sauer, so nimmt die Intensität der Ströme zu, und die Reduc-
der Metalle geht schneller vor sich. — Ist dagegen die Salzlösung
r, so gelingt der Versuch nicht, da jetzt das in ihr befindliche Ende
Drahtes sich positiver verhält, als das in dem Wasser. — Kupfer-
rid, Eisenchlorid und Eisenvitriol werden auf diese Art nicht re-
irt.

---

[1]) Raoult, Compt. rend. 75, p. 1103, 1872*, 76, p. 156, 1873*; Dingl. J.
, p. 401*. — [2]) Bucholz, Gehlen's J. d. Chem. u. Phys. 5, p. 127, 1808*.

Nach Grotthuss[1]) scheidet sich aus demselben Grunde an einem Kupferdrahte, welcher in eine in einem engen Reagirglase über concentrirte Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd gegossene verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gesenkt wird, in der Silberlösung Silber in dendritischen Krystallen aus, welche allmählich zur Grenze beider Lösungen hinabsteigen, wo nun in der Kupferlösung sich rothe warzige Massen von Kupfer auf den weissen Silbernadeln ansetzen. Bei Anwendung eines Zinkdrahtes geschieht dieser Absatz des Kupfers schneller.

Die Bd. I, §. 718 erwähnte, der Daniell'schen Kette analoge Combination von Wach gehört ebenfalls hierher.

692 Auf denselben Bedingungen beruht die Beschleunigung oder Verlangsamung der Lösung einzelner Metalle in verdünnten Säuren bei Zusatz von geringen Mengen anderer Stoffe. So wird die Schnelligkeit der Lösung des Zinks in verdünnter Schwefelsäure bei Zusatz einiger Tropfen von Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd, Kupferoxyd oder Platinchlorid in Folge des Niederfallens der Metalle auf das 2,4 fache, 45 fache und fast 150 fache gesteigert. Bei Zusatz von Platinchlorid löst sich Zink sogar schon in reinem Wasser, Glaubersalz- und Kochsalzlösung u. s. f.

Ebenso geben Kupfervitriolkrystalle, Zink und Wasser reichlich Wasserstoff[2]). Die Lösung enthält reinen Zinkvitriol; ein darin gebildetes graues Pulver besteht aus Kupfer und basischem Zinksulfat[3]), ähnlich wie letzteres sich auf den Zinkplatten des Meidinger'schen Elementes bildet, zu welchen nicht genug Schwefelsäure gelangt.

Auch die Auflösung des Eisens in verdünnter Schwefelsäure wird durch Zusatz von Kupfervitriol, schwefelsaurem Silberoxyd und Platinchlorid beschleunigt, durch Zusatz von arseniger Säure, Brechweinstein verzögert. Zinn löst sich in Salzsäure mit Platinchlorid etwa 16 mal schneller, als in reiner Salzsäure. Blei löst sich in Salzsäure bei Zusatz von Platinchlorid; ebenso Kupfer, und bei höheren Temperaturen auch Antimon[4]).

Diese Erscheinungen beruhen darauf, dass sich durch die Ströme zwischen den nicht homogenen Stellen des zu lösenden Metalls A das Metall B des zugesetzten Salzes niederschlägt. Ist dieses elektronegativer als jenes, so bewirken die jetzt zwischen beiden Metallen A und B entstehenden Ströme eine elektrolytische Abscheidung von Sauerstoff und Säure an Metall A und dadurch die schnelle Lösung desselben.

Setzt sich aber das auf dem Metall A niedergeschlagene Metall der Lösung in einer undurchdringlichen, in der Säure unlöslichen Schicht ab, oder ist das niedergeschlagene Metall elektropositiver als A und

[1]) Grotthuss, Phys. chem. Forsch. p. 131, 1830*. — [2]) Leykauf, prakt. Chem. 19, p. 124, 1840*. — [3]) Lothar Meyer, Chem. Ber. 9, p. 1876*. — [4]) Millon, Compt. rend. 21, p. 37, 1845*; Pogg. Ann. 66, p.

ächt so die vorhandenen Localströme, so wird die Lösung verhin-
[1]) oder verzögert [2]).

Die soeben betrachteten, in Elementen von schwacher elektromoto- 693
ter Kraft auftretenden Ströme geben bei langer Dauer zuweilen Ver-
ssung zur Abscheidung der Ionen ihrer Flüssigkeit oder secundär,
h Einwirkung der Ionen auf die benachbarten Körper gebildeter
bindungen in sehr schönen Krystallen. Die Ströme müssen eine sehr
nge Dichtigkeit besitzen, damit die Stoffe sich sehr langsam an den
troden abscheiden.

Zu solchen Darstellungen krystallisirter Körper eignet sich die von
d [3]) angegebene Zerlegungszelle:

In ein Glas wird eine unten mit einem Thonpfropf geschlossene
röhre gesetzt, und das Glas mit einer Kochsalzlösung gefüllt, in
he man eine Zinkplatte legt. Mit letzterer ist eine Kupfer- oder Platin-
te verbunden, die in die Glasröhre eintaucht.

Füllt man letztere mit Lösungen von Kupfer-, Eisen-, Zinksalzen,
cheiden sich die Metalle auf dem Bleche in schönen Krystallen aus.
st Krystalle von Nickel und Kiesel (aus einer Lösung von Fluorkiesel
lkohol) können so erhalten werden. Giesst man in die Glasröhre
ksilber, in welches die Platinplatte eintaucht, und auf dasselbe Lö-
gen von Alkalisalzen, so erhält man auch die Amalgame der Alkali-
lle in sehr schönen Krystallen.

Becquerel [4]) hat gleichfalls die langsamen Wirkungen der Ströme 694
Elementen, welche durch die zu zersetzenden Stoffe selbst gebildet
len, zu der Darstellung einer Reihe von chemischen, zum Theil
n krystallisirten Verbindungen benutzt. Er hat dabei theils die
fe an den Elektroden selbst abgeschieden, theils mehrere Lösungen
er einander geschichtet, an deren Grenzflächen die betreffenden Ionen
zu den Verbindungen vereinten. Da die einschlagenden Arbeiten
ptsächlich ein chemisches Interesse haben und für die Theorie der
anischen Erscheinungen neue Gesichtspunkte nicht darbieten, so be-

---

[1]) Barreswill, ibid. p. 292*. — [2]) Aehnliche Versuche auch von Gour-
, Compt. rend. 76, p. 1250, 1873*. — [3]) Bird, Phil. Mag. [3] 10, p. 376,
; Pogg. Ann. 47, p. 430. — [4]) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys.
p. 105, 1833*; Pogg. Ann. 31, p. 46*; Compt. rend. 56, p. 237, 1863*, 63,
1866*, 64, p. 919, 1211*, 65, p. 51, 720, 1867*, 66, p. 77, 245, 766, 1066,
, 75, p. 1729, 1872, 76, p. 245, 845, 1037, 1873*, 78, p. 14, 89, 1081, 1169*,
p. 82, 1281, 1874*, 80, p. 585, 1875*, 82, p. 354, 533, 1876*, 84, p. 145*, 85,
69, 1877*; Ann. de Chim. et de Phys. 41, p. 5, 42, p. 225, 43, p. 131,
bis 1830*; vergl. auch Ann. d. Chem. u. Pharm. 126, p. 298*; Pogg. Ann.
p. 306, 18, p. 143*; Archives N. S. 33, p. 31*. Gesammelt in Mém. de
d. des sciences 32, p. 765, 1864, 36, p. 191, 229, 455, 495, 537, 663, 755,
1870*. Siehe auch Becquerel u. E Becquerel, Traité d'El. 2, p. 86
gde. 1855*. Manche der beschriebenen Phänomene beruhen auch auf rein
smotischen und gewöhnlichen chemischen Wirkungen.

schränken wir uns auf die Anführung einiger der interessantesten Versuche.

Becquerel erhielt, als er eine Kohle an einem Silberstreif durch einen Silberdraht befestigte, beide zusammen in eine Röhre voll Chlorwasserstoffsäure senkte und die Röhre fast ganz verschloss, schöne Octaëder von Chlorsilber.

Bei Vertauschung des Silbers mit Kupfer erhielt er Tetraëder von Kupferchlorür.

Wurde in ein 4 bis 5 mm weites Rohr Kupferoxyd gethan, da hinein ein Kupferstreif gesteckt, und darüber Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd gegossen, so bildete sich durch die Einwirkung des Kupferoxyds auf die Lösung ein basisches Salz. Die Lösung des salpetersauren Kupferoxyds verdünnte sich dadurch am Kupferoxyd, und es entstand ein Strom zwischen dem oberen und unteren Theile derselben, durch welchen an den nicht im Oxyd befindlichen Theilen des Kupferstreifens Würfel von Kupferoxydul abgeschieden wurden. Bei zu viel Kupferoxyd bildete sich auch salpetersaures Ammoniak, bei zu wenig löste sich das Kupferoxydul wieder auf.

Bleiglätte, ein Bleistreif und Bleiessig gaben Dodecaëder und prismatische Nadeln von Bleioxyd.

Krystalle von Zinkoxyd wurden ebenso erhalten.

Wurde ein 1 dcm langes, 5 bis 6 mm weites Glasrohr unten mit einer 2 bis 3 cm hohen Schicht von Schwefelquecksilber, darüber mit einer Lösung von Chlormagnesium gefüllt, sodann bis auf den Boden ein Bleistreif gesenkt und darauf das Rohr verschlossen, so bildeten sich an den Wänden über dem Schwefelquecksilber Würfel von Bleiglanz.

Wird in das Rohr kohlensaures Silberoxyd geschüttet, darauf Wasser gegossen und ein Bleistreif hineingesenkt, so setzt sich unten an dem Glase Silber ab, an dem Bleistreif ein Hydrat von kohlensaurem Bleioxyd in kleinen Lamellen.

Ein Kupferstreif giebt hierbei erst grünes, dann blaues Carbonat von Kupfer in mikroskopischen Krystallen.

Silicate von Kupfer, Silber, Blei, in ähnlicher Weise behandelt, geben Kieselsäure, welche sich in gelatinöser Form abscheidet.

Arseniate und Phosphate geben ähnliche Resultate. Arsensaures Silberoxyd mit Wasser übergossen setzt auf einem Bleistreifen schwarze Krystalllamellen von arsensaurem Bleioxyd ab. — Bei Anwendung eines Kupferstreifs bilden sich hellgrüne Krystalle von arsensaurem Kupferoxyd.

Chromsaures Silberoxyd, mit Wasser und einem Bleistreif, giebt chromsaures Bleioxyd und mit der Zeit orangerothe Krystalle von saurem chromsaurem Bleioxyd.

Wird Jodschwefel mit Wasser und einem Bleistreifen behandelt, so setzen sich auf letzterem schöne Krystalle von Jodblei ab, während sich zugleich kleine Krystalle von Jod auf dem Blei und den Wänden

Glasrohres ablagern. — Ein Zinnstreif bedeckt sich ebenso mit önen orangerothen Nadeln von Zinnjodid.

Wird in ein Rohr Quecksilberchlorür, Wasser und eine Kupferplatte racht, so bilden sich nach mehreren Jahren gerade rhombische Pris- von metallglänzendem Kupferamalgam. — Eine Bleiplatte liefert chgestaltete Krystalle von Bleiamalgam.

Bringt man in ein Glasrohr etwas Thon, in welchem eine Bleiplatte kt, die oberhalb mit einer Platinplatte verbunden ist, füllt das Glas concentrirter Lösung von Chromchlorid und schliesst es luftdicht, ildet sich zuerst Chlorblei, dann entstehen orangerothe Krystalle von msaurem Bleioxyd.

Bei anderen Versuchen wurde in den einen Schenkel eines, an seiner gung durch einen Asbestpfropfen abgetheilten Uförmigen Rohres ung von salpetersaurem Kupferoxyd, in den anderen Kochsalzlösung ossen; beide Schenkel wurden oben durch einen Kupferstreifen verbun-. Auf der positiven Seite des Kupferstreifs (in der Kochsalzlösung) zten sich allmählich Tetraëder von 2 bis 3 mm Kante von einem ppelchlorür von Natrium und Kupfer ab.

Ebenso krystallisirende, analog zusammengesetzte Verbindungen ielt Becquerel bei Anwendung von Chlorkalium, Salmiak, Chlorcal-m, Chlorstrontium, Chlorbarium; ebenso auch in Nadeln krystallisi-de Doppelchloride von Zinn und Kalium.

Wurden die Schenkel des Uförmigen Rohres mit concentrirter Lösung n salpetersaurem Kupferoxyd einerseits und von Einfach-Schwefel-trium andererseits gefüllt und durch einen Kupferstreif verbunden, so tstanden an dem in das Schwefelkalium tauchenden Ende des Kupfer-reifens Krystalle von Schwefelkupfer.

Bei Anwendung von Fünffach-Schwefelkalium setzten sich in dem tsprechenden Schenkel des U-Rohres lange weisse Nadeln eines Dop-lsulfürs von Schwefelkupfer-Schwefelkalium ab.

Wurde hierbei ein Kupferstreif in den die Kupferlösung enthalten-n Schenkel des U-Rohres, ein Silberstreif in die Schwefelkaliumlösung senkt und wurden beide Streifen mit einander verbunden, so bildete sich ystallisirtes Schwefelsilber, in welches sich allmählich der ganze berstreifen in der Lösung umwandelte.

Ein Bleistreif an Stelle des Silberstreifens gab ebenso Schwefel-ei, zuweilen auch das Doppelsulfür von Kalium und Blei in issen Nadeln.

Auch wenn in den einen Schenkel eines U-Rohres eine Lösung von petersaurem Silberoxyd, in den anderen eine gesättigte Lösung von terschweflichtsaurem Natron gegossen wurde, und beide Schenkel durch ien Silberstreifen verbunden wurden, bildeten sich schöne glänzende taëder von Schwefelsilber, indem das in der Silberlösung gebildete terschweflichtsaure Silberoxyd secundär an dem in dasselbe tauchenden ıde des Silberstreifens reducirt wurde. — Ebenso, aber schwieriger,

wurden kleine, wenig bes
halten.

Wurden in den oben
Schwefelkaliums durch Lösu
Doppeljodüre.

Enthielt der eine Schen
dere eine Lösung von doppel
Verbindung beider Schenke
kohlensaurem Kupfero

Bei Verbindung zweier
Schwefelkohlenstoff-Schwefel
mit Salpeterlösung getränkt
aus Blei und Kupfer gebil
Schwefelkohlenstoff-Schwefel
Kupfervitriollösung tauchte,
Metallbogens ab. An dem
krystallisirter Schwefel al
Verbindungen wären sehr w

595 Setzt man nach Becqu
natrium eine Glasröhre, in w
einen darauf an den Riss g
ist, und füllt die Röhre mit
saurem Kupferoxyd, so scheid
krystallinisches metallisches
Die Weite der Sprünge mus
die Abscheidung bei Anwend
essigsaurem Kupferoxyd, noc
ein weisser Niederschlag (K
auf dem Kupfer auch Kupfe
rem Silberoxyd fällt sich hi
Sprunge und aussen kryst
Zinn ab. — In ähnlicher W
Wismuth, Eisen u. s. w. nie
dess aus den Chloriden nicht
getrennt von einer Lösung v
oxyd.

An Stelle des Glasrohre
ander geschliffene Platten v
wenden, die eine Platte durc
kitten, in welches man die n
ten in die Lösung des Schw
dung von Goldlösung bildet
Ringe von Gold. — Eben
durch welches man die das

Werden die Lösungen des Schwefelnatriums und des Metallsalzes st mit einander gemischt, so scheidet sich nur Schwefelmetall, nicht Metall selbst ab.

Werden analog Röhren unten mit Leinwand geschlossen, wird dar- eine Schicht feiner Sand oder Quarz geschüttet, senkt man dieselben n mit Lösung von Einfach-Schwefelnatrium gefülltes Reagirglas und sie im Innern mit Metalllösungen, so wird meist das Metall reducirt, B. Kupfer aus Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd in Dendriten, he den Sand durchziehen, ähnlich auch Silber aus Lösung von sal- rsaurem Silberoxyd. Wendet man feinen Gyps statt des Sandes an, ann man auf gleiche Weise auch Cobalt, Platin, Chrom (?) theilweise ciren. Lösungen von Kali mit Traubenzucker, durch poröse Wände ennt von Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, geben langsam fer. Lösungen von Kali und Natron allein, durch poröse Wände ennt von Kupferlösungen, geben aber keinen Absatz von Kupfer.

Becquerel bezeichnet diese Reductionswirkungen mit dem Namen tions électrocapillaires". Er glaubt, dass dabei die in den capillaren men angehäufte Flüssigkeit oder die Wände des Diaphragmas wie metallischer Leiter wirken, und so zwischen letzterem und den Flüs- keiten auf beiden Seiten Ströme entstehen, welche die Reduction Metalles bewirken. In vielen Fällen fällt aber auch durch den tact der beiden Lösungen in dem capillaren Raum, welcher die schung derselben hindert, ein Niederschlag aus, so z. B. von Schwefel- pfer beim Contact von Schwefelnatrium und Kupferlösungen, welcher tallisch leitet und nun mit beiden Flüssigkeiten ein galvanisches Ele- nt bildet, in welchem sich auf der einen Seite des Niederschlages das tall der einen Lösung reducirt. Leitet der Niederschlag in dem capil- en Raume gar nicht, so kann sich keine Reduction zeigen. Mischen h die Lösungen bei grosser Weite der sie verbindenden Oeffnung, so der entstehende Niederschlag auf beiden Seiten von gleichartiger sung umgeben, der das Metall reducirende galvanische Strom tritt ht auf.

Gladstone und Tribe haben die Ströme zwischen Kupfer- resp. 696
tin-, und Zink- oder Magnesiumstreifen oder den gemischten Pulvern n Kupfer und Zink, auch zwischen einem Streifen von Zinkfolie und n durch Einsenken in Kupfervitriollösung darauf niedergeschlagenen wammigen Kupfer theils zur Reduction anorganischer Verbindungen nutzt, wobei sich analoge Resultate wie beim directen Durchleiten eines omes ergaben, theils dadurch die Zersetzung organischer Verbindun- n beschleunigt oder hervorgerufen. Letztere waren zuweilen mit Was- oder Alkohol versetzt. Die Resultate haben ein überwiegend chemi- es Interesse, weshalb wir sie hier nur kurz andeuten.

Zwischen einer Kupfer- und Platinplatte bildet Kupferchlorid auf r Kupferplatte Chlorür; ähnlich verhalten sich Zink-Platin- und Zink-

Magnesiumelemente. Quecksilberchlorid giebt mit einer in Quecksilber eingetauchten Platinplatte Chlorür; Eisenchlorid giebt zwischen einer Platin- und einer Eisenplatte Chlorür, zwischen einer Platin- und einer Magnesiumplatte metallisches Eisen[1]). Mit Kupfer bedeckte Zinkfolie reducirt chlorsaures[2]) und salpetersaures Kali [bis zur Ammoniakbildung[3])] Ferricyankalium, arsenichte, schweflichte Säure, Nitrobenzol, Indigo[3]). Ueberchlorsaures Kali wird nach Eccles nicht verändert[4]).

Aethyljodid giebt Zinkäthyljodid, Aethylbromid giebt Zinkäthylbromid, Amyljodid giebt beim Siedepunkt Amylwasserstoff und Amylen, event. Zinkamyl, Methyljodid und -bromid geben Zinkmethyljodid und -bromid, Propyljodid giebt Zinkpropyl und kein Gas, Isopropyljodid giebt Propylwasserstoff und Propylen. Bromäthylen wird nur in der Hitze verändert und liefert Aethylen, aber keine Zinkverbindung. Aehnlich verhalten sich Brompropylen und Bromamylen. Jodallyl giebt einen harzigen Rückstand von der Zusammensetzung $C_3 H_4$ (Atomformel), Chloräthyliden mit Alkohol giebt nahe beim Siedepunkt $C_2 H_5 O Zn Cl$, Dimethyl und etwas Aethylen; Chloräthylen giebt keine Zinkverbindung und sehr wenig Gas[5]).

Noch besser wirkt ein Gemenge von Zinkfeilen mit Kupferfeilen oder fein vertheiltem Silber, Kohle, Palladium, Gold, namentlich aber mit Platin; noch besser ein Gemenge von Magnesium- und Platinfeilen. Zink-Kupferoxyd- und Zink-Kupferoxydulgemische wirken etwa wie die Zink-Kupfergemische.

697 Auch in der Gaskette finden elektrolytische Vorgänge statt. Senkt man z. B. in Lösungen verschiedener Salze, z. B. von Chlorplatin, Chlorgold, Chlorpalladium, salpetersaurem Silberoxyd, Zinnchlorür eine oben geschlossene, mit Wasserstoff gefüllte Glasröhre, in welcher sich ein bis in die Flüssigkeit hineinragender Streif von platinirtem Platin befindet, so bekleidet sich bald das Platin mit dem aus jenen Lösungen reducirten Metall, indem der im Wasserstoff befindliche Theil des Platins das positive, der in der Flüssigkeit befindliche das negative Element der mit letzterer gebildeten Kette darstellt[6]). Dass hierbei die auf der Flüssigkeit des äusseren Gefässes ruhende Luft ohne Einfluss ist, hat E. Bec-

---

1) Gladstone und Tribe, Phil. Mag. [4] **49**, p. 425, 1875*. — 2) Auch Thorpe, Chem. Ber. **6**, p. 270, 1873*. — 3) Gladstone und Tribe, Chem. News **37**, p. 244, 1878*. — 4) Eccles, J. Chem. Soc. **162**, p. 856, 1876*; Sillim. J. [3] **12**, p. 293*. — 5) Gladstone und Tribe, Proceed. Roy. Soc. London **24**, p. 47, 1875*; Phil. Mag. [4] **44**, p. 73, 1872*, **49**, p. 429*, **50**, p. 204, 285, 1875*; Chem. News **27**, p. 103, 1130, 1870*, **32**, p. 195, 227, 1876*, **37**, p. 244, 1878*, **38**, p. 304, 1878*; J. chem. Soc. **11**, p. 445, 452, 678, 1873*, **12**, p. 208, 615, 1874*, **13**, p. 182, 822, 1876, Sept. 1879*; Chem. Ber. **5**, p. 1135, 1873*, **7**, p. 364, 741, 1874, **8**, p. 1180, 1875*, **11**, p. 400, 717, 1878*; Chem. Centralbl. 1874, p. 293, 511, 565*; Beibl. **2**, p. 220, 354, 565*; **4**, p. 141, 288*. — 6) Smee, Phil. Mag. [3] **25**, p. 435, 1844*; Pogg. Ann. **65**, p. 470*. Poggendorff, ibid. Auch E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] **37**, p. 385, 1853*.

[redacted]

erel gezeigt, indem er die Flüssigkeit mit dem Platinstreifen und sserstoff in eine ganz geschlossene Röhre einschloss. Auch hat er die schen Flüssigkeit und Platin stattfindenden Ströme direct nachgewie-, indem er durch die Glasröhre von unten einen Platindraht in die ssigkeit einführte und diesen, wie den oberen Platinstreifen, mit dem vanometer verband. — Eisenoxydlösungen werden analog zu Eisen-dul, Salpetersäure wird zu Untersalpetersäure reducirt. Platinirtes tin und schwammiges Silber reducirt Kupfer aus schwefelsaurem oferoxyd. Blankes Silber ist wirkungslos, ebenso Kupfer, welches durch sserstoff weniger stark positiv erregt wird als Platin. Bei Ersetzung Platinstreifens durch einen Streifen von Fliesspapier im Wasserstoff de nur schwefelsaures Eisenoxyd zu Oxydulsalz reducirt, nicht aber d, Silber oder Kupfer aus ihren Lösungen niedergeschlagen. (Vergl. h die Versuche von Beetz, Bd. I, §. 313.)

Schliesst man ein aus zwei mit Wasserstoff und Sauerstoff gefüll- Glasröhren und Platinplatten gebildetes Gaselement, so erscheint ch die Elektrolyse des sauren Wassers im Element in der den Sauer-f enthaltenden Röhre Wasserstoff, in der den Wasserstoff enthaltenden erstoff. Indem diese Gase sich mit denen in den Röhren verbinden, mindert sich das Volumen der letzteren. Wenn man in den Stromkreis er aus Gaselementen bestehenden Säule ein Voltameter einschaltet, l in letzterem 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasserstoff abgeschie- wird, so wird gleichzeitig in den Röhren jedes Gaselementes eine ivalente Menge Sauerstoff oder Wasserstoff verzehrt. Hierdurch d eine der ursprünglichen elektromotorischen Kraft entgegenwirkende arisation verhindert. Vollständig ist indess die depolarisirende Wir-ıg des Sauerstoffs in der Gassäule nicht, da bei etwas stärkeren Strö-ı die Stromintensität schnell und ziemlich stark sinkt [1]). — Analoge cheinungen beobachtet man bei Anwendung anderer Gase in den Gas-nenten.

[1]) Gaugain, Compt. rend. 64, p. 364, 1867*.

Zweites Capitel.

Einfluss der Elektrolyse auf den Leitungswiderstand und die elektromotorische Kraft im Schliessungskreise.

---

698 Die Intensität eines galvanischen Stromes, welcher einen Elektrolyt durchfliesst, kann auf verschiedene Weise in Folge der elektrolytischen Processe geändert werden.

1) Indem sich auf der einen oder anderen Elektrode oder an der Contactstelle zweier in den Stromkreis eingefügter Elektrolyte Substanzen abscheiden, welche dem Strome einen anderen Widerstand darbieten, als die Elektrolyten selbst. Diese Erscheinungen bedingen das Auftreten des Widerstandes des Ueberganges, der unipolaren Leitung und des secundären Widerstandes.

2) Indem sich an den Elektroden durch den elektrolytischen Process aus den Elektrolyten Stoffe abscheiden, welche entweder a) für sich besondere elektromotorische Wirkungen gegen die Elektroden oder den Elektrolyt ausüben, oder b) die Oberflächen der Elektroden verändern, so dass dieselben anders elektromotorisch wirken, als vorher. Wir werden diese Verhältnisse in dem Abschnitte: „Polarisation" näher angeben.

A. Widerstand des Ueberganges.

699 Der Einfluss der Elektrolyse auf den Widerstand der Schliessung zeigt sich namentlich deutlich, wenn eines der aus dem Elektrolyte abgeschiedenen Ionen sehr schlecht leitet, oder wenn eines der Ionen sich mit der Eektrode zu einer schlecht leitenden Verbindung vereint, und so die Elektrode mit einer dichten, schlecht leitenden Schicht überzogen

-d. Derartige Erscheinungen treten z. B. ein, wenn aus einem Elek-lyte (Schwefelkalium) Schwefel u. s. f. abgesondert wird, oder verdünnte wefelsäure zwischen Kupferelektroden zersetzt wird. Dann überzieht h bald die positive Elektrode mit einer dichten schwarzen Lage von pferoxyd, und der Strom hört fast gänzlich auf, kann aber durch Ab-atzen der Oxydschicht wieder hergestellt werden. — Da sich in Folge s ungleich schnellen Wanderns der Ionen die Concentration einer elek-olysirten Lösung an beiden Elektroden ändert, wird auch dadurch eine enderung des Widerstandes hervorgerufen.

Auf diese Weise entsteht durch die Elektrolyse in der Leitung n besonderer Widerstand, welchen man mit dem Namen des Wider-andes des Ueberganges bezeichnen kann, da er an der Stelle er-ugt wird, wo der Strom von den Elektroden in den Elektrolyt über-ht. — Die Grösse dieses Widerstandes ist selbstverständlich je nach den dingungen der Versuche sehr verschieden und hängt ebensowohl von r Natur der an den Elektroden abgelagerten Substanzen, wie von der chtigkeit ihrer Anhäufung, also von der Stromesdichtigkeit ab.

In einzelnen Fällen kann der Uebergangswiderstand sogar negativ in, wenn nämlich die durch die Elektrolyse ausgeschiedenen Stoffe sser leiten, als der Elektrolyt. — Dies tritt z. B. bei der Zersetzung r Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zwischen Platinelektroden n, wenn sich allmählich an der positiven Elektrode Schwefelsäure ab-heidet und in der umgebenden Lösung vertheilt.

Dass auch an der Grenzfläche zweier einander berührender, vom rom hinter einander durchströmter Flüssigkeiten ein Uebergangswider-and auftreten kann, wenn z. B. die Verbindungen, welche durch die nander begegnenden Ionen gebildet werden, schlechter leiten, ist von rn herein klar.

Dass beim Uebergange des Stromes aus einem Metalle in ein ande-s kein besonderer Uebergangswiderstand auftritt, haben wir schon l. I, §. 524 erwähnt.

Unipolare Leitung. Besonders interessant ist der Uebergangs- 700
iderstand in einzelnen, zuerst von Erman[1]) beobachteten Fällen.

Verbindet man die Pole einer isolirten Säule mit zwei Elektrosko-n und berührt den einen oder anderen derselben mit einem Stück gut trockneter Seife, welches durch einen in dasselbe hineingesenkten Draht it dem Erdboden verbunden ist, so wird hierdurch die Elektricität des les vollständig abgeleitet.

Werden aber beide Poldrähte der isolirten Säule in ein isolirtes ifenstück eingesteckt, so bewahren die Elektroskope an den Polen die vergenz ihrer Goldblättchen. Leitet man nun die Seife durch Berüh-n mit einem Draht zum Erdboden ab, so wird nur das mit dem nega-

1) Erman, Gilb. Ann. 22, p. 14, 1806*.

tiven Pol verbundene Elektroskop entladen, während die Goldblättchen des mit dem positiven Pol verbundenen so weit divergiren, wie wenn der negative Pol der Säule direct abgeleitet wäre. — Entsprechend erhält man einen Schlag, wenn man den positiven Leitungsdraht und die Seife mit den befeuchteten Fingern berührt; nicht aber, wenn man den negativen Draht und die Seife berührt. — Aus diesen Versuchen würde folgen, dass nur die Elektricität des negativen Poles der Säule in die Seife übergegangen, die Elektricität des positiven Poles aber an demselben zurückgehalten worden ist. — Aus diesem Grunde bezeichnete Erman die Seife als einen negativ-unipolaren Leiter.

Ganz vollständig ist indess die Isolation des negativen Poles bei Zwischenlegung der Seife zwischen die Pole der isolirten Säule nicht, denn ein wenig vermindert sich doch hierbei die Divergenz der Goldblättchen der Elektroskope an den Polen[1]). Wenn eine Volta'sche Säule sehr schwach wirkt, wie z. B. eine mit Leimscheiben aufgebaute Säule, in der sich wegen der schlechten Leitungsfähigkeit des Leimes die Ladung der Pole nur sehr langsam herstellt[2]), oder eine trockene Säule[3]), so werden ihre Pole sogar bei Verbindung durch die Seife vollständig entladen.

Der Grund dieser Erscheinungen, über den man längere Zeit verschiedene Ansichten hegte, ist zuerst von Ohm[4]) vollständig aufgeklärt worden. — Durch den Strom, welcher die Seife durchfliesst, wird sie zersetzt. An dem negativen Poldraht scheidet sich Alkali aus, welches durch seine Reaction auf Pflanzenfarben erkannt werden kann[5]). An dem positiven Draht aber setzt sich die Fettsäure der Seife an, welche als eine sehr schlecht leitende Substanz den Durchgang der Elektricität ganz oder theilweise hemmt, gerade wie wenn der Draht mit einer dünnen Firnissschicht überzogen worden wäre.

Erscheint die fette Säure in nur geringer Dichtigkeit, so vermag sie noch nicht die Leitung zu unterbrechen, so z. B. bei Einschaltung der Seife zwischen die Pole einer sehr schwach wirkenden Säule, oder bei einmaligem Heranbringen der Seife an den positiven Pol der Säule.

Auch bildet sich die schlecht leitende Schicht durch den elektrolytischen Process erst allmählich. Steckt man daher in ein frisches Seifenstück zwei Drähte, verbindet den einen mit dem negativen Pol einer Säule, deren positiver Pol mit einem Elektroskop verbunden ist, und hält dabei die Seife in der Hand, so zeigt das Elektroskop das Maximum des Ausschlages. Wird jetzt der zweite Draht in der Seife an den positiven Pol gebracht, so fallen erst momentan die Goldblättchen des Elektroskops zusammen, steigen aber gleich wieder zu ihrem höchsten Stande. Man kann nun die Seife mit ihren Drähten aus der Verbindung mit der

---

1) Configliacchi und Brugnatelli, Gehlen's Journ. 7, p. 319, 1809*. — 2) Biot, Bullet. des Sciences 1816, p. 103*. — 3) Erman, l. c. — 4) Ohm, Schweigg. Journ. 59, p. 385*; 60, p. 32, 1830*. — 5) Prechtl, Gilb. Ann. 35, p. 99, 1810*.

ule herausnehmen. Noch nach einer Viertelstunde bewahrt sie dann e isolirende Eigenschaft, wenn man sie in gleichem Sinne, wie vorher, ischen die Pole der Säule bringt. Fügt man sie aber in umgekehrter ge wie vorher zwischen die Pole der Säule, so fallen anfangs die ldblättchen am positiven Pol wieder zusammen und erheben sich erst hher.

Legt man zwischen die positive Elektrode und die Seife ein feuchtes att Fliesspapier, oder benetzt die Seife daselbst schwach, so wird die rch den Strom abgeschiedene Fettsäure mit Feuchtigkeit getränkt und nn nicht mehr eine isolirende Schicht bilden.

Schichtet man[1]) daher eine Zinkplatte, eine Scheibe trockner Seife, nen befeuchteten Tuchlappen und eine Kupferplatte auf einander, und rbindet die Zink- und Kupferplatte mit den Enden des Drahtes eines lvanometers, so erhält man keinen dauernden Strom, da sich die nicht-itende fette Säure aus der Seife an der trocknen Zinkplatte abschei-t. — Baut man aber die Platten in der Reihenfolge: Zink, feuchtes ich, Seife, Kupfer auf, so erhält man im Galvanometer einen länger uernden Strom, da nun die Säure der Seife an dem befeuchteten Tuch sgeschieden wird.

In ganz ähnlicher Weise negativ-unipolar verhält sich auch getrock-tes Eiweiss.

Ganz analoge Erscheinungen der negativen Unipolarität zeigen 701
ch, wie Ohm zuerst dargelegt hat, auch bei der Elektrolyse von con-ntrirter Schwefelsäure zwischen Zink-, Kupfer-, Silber- oder Messing-ektroden. Auch hier bildet sich um die positive Elektrode ein in der ncentrirten Schwefelsäure unlöslicher Ueberzug von schwefelsaurem nkoxyd, Kupferoxyd oder Silberoxyd, welcher sehr schlecht leitet. — er Ausschlag eines in den Schliessungskreis eingefügten Galvanometers rmindert sich bald sehr stark, namentlich bei Zink- und Messing-ektroden, weniger bei Silber- und Eisenelektroden. — Leitet man dann nen Punkt der Säure ab, so bewahrt, wie bei den Versuchen mit der ife, ein mit dem positiven Pol der Säule verbundenes Elektroskop ine Divergenz. — Wird der Säure allmählich Wasser zugesetzt, so löst ch bei einer gewissen Verdünnung der nicht leitende Salzüberzug auf, d die Goldblättchen des Elektroskops fallen zusammen. — Eine posi-ve Elektrode von Gold und Platin zeigt die Erscheinungen der Uni-larität nicht, da sich auf ihr kein schlecht leitender Salzüberzug bilden nn. Die Beschaffenheit der negativen Elektrode ist dagegen ohne nfluss. — Man kann sich direct von der schlechten Leitungsfähig-it des Salzüberzuges auf der positiven Kupfer-, Silber-, Zinkelek-ode in der Schwefelsäure überzeugen, wenn man die negative Elek-ode in derselben mit dem einen Ende des Drahtes eines Galvanometers,

---

1) Pfaff, Kastner's Archiv 11, p. 291, 1827*.

Uc

las andere Ende des
ıdet. Senkt man in
verbundene positive
efelsäure eingetaucht
inen sehr schwachen
Die unipolaren Eigen
iem besondern Capite

Secundärer Wide
von Widerständen, v
ies selbst entwickelt
n Widerstandes po
tet man zwischen zw
chen, welche in Trög
und durch Kupferel
ve'schen Säule verbu
einen Cylinder von geron
Spiegelgalvanometer geme
schnell bis zu einem Minin
Polarisation der ohnehin k
bei Verbindung der Zuleit
füllte Röhre findet sie nic
innere Polarisation des por
der Verbindung der Säule r
Falle geschehen würde, nic
eine kleine Abnahme, und
bis zu einem Maximum un
folgende Abnahme bis zu e
ein neuer „secundärer"
rösen Leiter auf, welcher
ab- und dann wieder zunin
bei einer grossen Reihe vo
ser gesottenem Bimsstein (
Schwefelblumen, Quarzsanc
Modellirthon und geschläı
Widerstand. Ferner zeige
Rinderblut, erstarrter Lein
bei welcher letzteren der W
indem der Strom bei Umk
Maximum seiner Intensitä
rüben, Aepfeln, Birnen, P
Begonia, weniger deutlich

---

[1]) E. du Bois-Reymo
20. Dec., p. 172 u. 846*.

ppenknorpel, Sehnen, elastische Gewebe, Rückenmark, Haut, Muskel- isch, roh und gekocht, in der Richtung der Fasern und senkrecht rauf. — Hierbei zeigen oft Körper starken secundären Widerstand, keine innere Polarisation zeigen (mit verdünnter Schwefel- und lpetersäure getränktes Fliesspapier); und umgekehrt (Modellirthon), dass zwischen beiden Phänomenen keine directe Beziehung besteht.

Der secundäre Widerstand ist ein doppelter, ein äusserer und inne- r. Ersterer zeigt sich an den Enden der porösen Körper, letzterer in rer ganzen Masse.

1. Aeusserer secundärer Widerstand. Leitet man durch ein 703
iweissprisma vermittelst der mit Kupfervitriollösung getränkten Bäusche nen Strom, so bemerkt man zuerst dicht an der Eintrittsstelle desselben e Bildung einer kleinen Furche, welche sich allmählich vertieft, auf eine ntfernung von 2 bis 4 mm von der Eintrittsstelle fortrückt und so eine nschnürung oder Würgung des Prismas hervorruft. Die ganze Strecke n der Eintrittsstelle bis zur Würgung erscheint hart und trocken. Schnei- t man das Eintrittsende bis zur Würgung ab und bringt das Prisma eder zwischen die Zuleitungsbäusche, so verschwindet der secundäre iderstand fast ganz; Abschneiden eines kürzeren Endes des Prismas selbst hebt ihn nicht auf. Schaltet man das abgeschnittene Stück lein zwischen die Bäusche, so bringt es einen fast gleichen Widerstand rvor, wie das ganze Prisma. Das Eintrittsende erscheint häufig härter s das Austrittsende. — An der Austrittsstelle des Stromes zeigt sich ne ähnliche Erscheinung nicht; Abschneiden eines Stückes des Prismas derselben steigert die gesunkene Stromintensität kaum.

Der äussere secundäre Widerstand findet sich also namentlich an r Eintrittsstelle des Stromes in das Prisma.

Legt man auf die Zuleitungsbäusche Bäusche, welche mit Lösung n Kochsalz, Salmiak, Chlorcalcium, Quecksilberchlorid, Glaubersalz, utralem oder doppelt chromsaurem Kali, kohlensaurem Kali, Kalihydrat, lkohol, Essigsäure, Brunnenwasser getränkt sind, und zwischen diese s Eiweissprisma, so zeigt sich kein secundärer Widerstand, obgleich eichfalls eine Würgung des Eiweisses an der Eintrittsstelle des Stro- es erscheint.

Legt man auf solche Bäusche das Eiweissprisma und unterbricht es der Mitte durch einen mit anderen Lösungen getränkten Bausch, kann man leicht entscheiden, ob diese letztere Lösung secundären iderstand hervorruft. So zeigt sich ein solcher, ausser bei Lösung von hwefelsaurem Kupferoxyd, noch bei Lösung von Zinkvitriol, Bleizucker, inkchlorid, Alaun, verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{10}$), Salpetersäure ($^1/_9$) nd endlich Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. In letzterem Fall ndet sich indess keine Würgung des Prismas.

Eiweissprismen zwischen Platinelektroden verhalten sich ähnlich; es ntsteht eine Einschnürung an der Eintrittsstelle, und das ganze Prisma

nimmt die Gestalt eines gege
stumpften Kegels an. Der sec
des Stromes oder Aenderung
mit dem Eiweiss ab. Die Sch
der Polarisation zugeschrieber
viel mehr beim Wechsel der
trode verschwinden.

Ganz ähnliche Erscheinu
theilweisen Wiederherstellung
findet man, wenn man auf
Bäusche legt, welche mit Zi
und diese durch einen mit de
papier verbindet. Je trocke
die Erscheinung hervor. Au
eine Zunahme der gesunkenen
hier zu bedeutend, um auf die
geführt werden zu können.

In vielen Fällen mag di
führung der Flüssigkeit in de
gerufen sein, wodurch derselb
trocknet wird; so namentlich l
Befindet sich der poröse Körp
Flüssigkeit in ersterem schlec
Allgemeinen schneller fortgef
an der Eintrittsstelle des pos
trittsstelle kegelförmig aufge
mes diffundirt die Flüssigkei
wird sie bei Umkehrung des
so wird der äussere secundäre
Zeit aufgehoben. Sind die p
welche besser leiten als die
findet die Erscheinung nicht

Auch durch Bildung vo
Ueberführung der Lösung a
Körper, dessen durch den Str
begünstigt, kann zuweilen
sein; so vielleicht bei Anwe
Kali getränkten Papierbausc
wo sich basisch chromsaures
verdünnter Schwefelsäure getr
wo durch die hohe Temperat
des Stromes eindringende Sal

Auch fällen alle Lösunge
prismen gebracht, secundären
passt diese Erklärung nicht

ecksilberchloridlösung und Alkohol bedingt wird, ohne dass diese Lö-gen secundären Widerstand hervorrufen. Ferner zeigen sich manche dere Widersprüche. So giebt ein Eiweissprisma, in das ein Papierbausch t Lösung von salpetersaurem Silberoxyd eingeschaltet ist, keine Wür-ung, wohl aber secundären Widerstand. Dagegen giebt Papier mit ochsalzlösung zwischen Bäuschen mit Kupfervitriollösung die Würgung, gleich die erstere Lösung bei ihrem geringen Widerstand langsamer andert als Kupfervitriollösung und keinen secundären Widerstand er-ugt. — Es müssen also hier die Bedingungen des Auftretens desselben den einzelnen Fällen besonders studirt werden.

Hat sich die Stromintensität in den erwähnten Fällen bei Anwen-ung einer bestimmten Säule durch Bildung des äusseren secundären iderstandes auf ein Minimum reducirt, und leitet man plötzlich einen ntensiveren Strom durch den porösen Körper, so sinkt auch dessen In-nsität noch. Der secundäre Widerstand wächst also mit wachsender tromintensität. Giebt man dem Eiweissprisma an den die Bäusche be-ührenden Stellen eine keilförmige oder spitzige Gestalt, oder wendet an statt flach an das Prisma anliegender Bäusche keilförmige oder spitze Bäusche an, so tritt der äussere secundäre Widerstand schon bei An-endung viel schwächerer Säulen, z. B. eines Daniell'schen Elementes ervor. Derselbe wächst also mit abnehmendem Querschnitt des vom Strom durchflossenen Theiles des porösen Körpers, resp. mit der Stromes-dichtigkeit. — Ist das Prisma nur am einen Ende zugeschärft, so tritt bei schwachen Intensitäten der äussere secundäre Widerstand darin nur auf, wenn jenes Ende der Eintrittsstelle des Stromes entspricht.

H. Munk[1]) hat ausführliche Versuche über den secundären Wider- 704
stand angestellt. Γ-förmige Bäusche von Filtrirpapier von 55 mm Breite und 15 bis 20 mm Dicke, die mit concentrirter Zinkvitriollösung getränkt sind, tauchen in Zuleitungsgefässe voll derselben Lösung, welche zugleich amalgamirte Zinkplatten enthalten. Zwischen die scharf abgeschnittenen, verticalen Flächen der Bäusche sind, durch Glasplatten gestützt, Hülfsbäusche *H* von gleichem Querschnitt und 20 bis 25 mm Dicke von schwedischem Filtrirpapier gelegt, die mit destillirtem Wasser, concentrirter Zinkvitriollösung, concentrirter Kochsalzlösung oder verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{10}$ Vol.) getränkt sind. Zwischen die Hülfsbäusche werden die zu untersuchenden Körper *K* gelegt und ein Strom hindurchgeleitet. Nachher wird durch eine Wippe der Apparat mit den Bäuschen ausgeschaltet und dafür eine solche Rheostatenlänge eingeschaltet, dass die in den Schliessungskreis eingefügte Spiegelbussole den gleichen Ausschlag giebt. Eine zweite Wippe gestattet die Stromes-

[1]) H. Munk, Die kataphorischen Veränderungen der feuchten porösen Körper. du Bois und Reichert's Archiv 1873, Heft 3 und 4*; vgl. auch ebendaselbst 1866, p. 369*. Wir beschränken uns auf Angabe der wesentlichsten Punkte der ausführlichen Arbeit.

richtung in dem Apparat umzukehren. Die Intensitäten der angewandten Ströme (meist durch 6 bis 10 Grove'sche Elemente) genügen nicht, um durch starke Erwärmung und Verdunstung Störungen zu verursachen.

Die Versuche ergaben Folgendes:

1) Flüssigkeit in *K* besserleitend als die Flüssigkeit in den Bäuschen *H*;

K gebrannter Thon. Befindet sich in *K* und *H* concentrirte Zinkvitriollösung, so zeigt sich nur in Folge der Erwärmung eine Abnahme des Widerstandes.

In *K* verdünnte Schwefelsäure, in *H* Zinkvitriollösung. Die Stromintensität nimmt erst schnell, dann langsam ab; bei Umkehrung der Stromesrichtung nimmt sie erst schnell, dann langsam zu, um dann mit verzögerter Geschwindigkeit wieder abzunehmen.

Die Erklärung ist folgende. Da die schlechter leitende Zinklösung durch den Strom schneller im porösen Diaphragma wandert, als die gut leitende Schwefelsäure, so verdrängt sie allmählich die letztere und der Widerstand nimmt zu; mit abnehmender Geschwindigkeit, weil der Strom durch den wachsenden Widerstand abnimmt. Bei der Umkehrung des Stromes tritt erst die schlechtest leitende, aus Zinkvitriol und Schwefelsäure gemischte Flüssigkeit am Ende von *K*, dann immer besser leitende, mehr Schwefelsäure enthaltende Flüssigkeit aus *K* aus; wofür auf der anderen Seite erst die besser leitende, starke Schwefelsäure, dann schlechter leitende, mehr Zinkvitriol haltende Lösung eintritt; wodurch die Widerstandsänderungen sich erklären.

Thondreiecke, bei denen der Strom einmal an der Spitze, dann an der Basis eintritt, zeigen dieses Verhalten sehr deutlich, und zwar je nach der Stromesrichtung in verschiedenem Grade. Fig. 147 I u. II stellt die Aenderungen der Stromintensität in beiden Fällen dar, erst bei directer (*a*), dann bei umgekehrter Stromesrichtung (*b*).

Aehnlich verhalten sich bei analoger Anordnung die übrigen Flüssigkeiten. Bei Anwendung von Wasser in den Hülfsbäuschen bedeckt sich zur Seite der positiven Elektrode das Thonprisma ausserhalb mit Feuchtigkeit, indem das Wasser so viel schneller eindringt, als sich die besser leitende Flüssigkeit darin bewegt, dass es zur Seite hinausdringt.

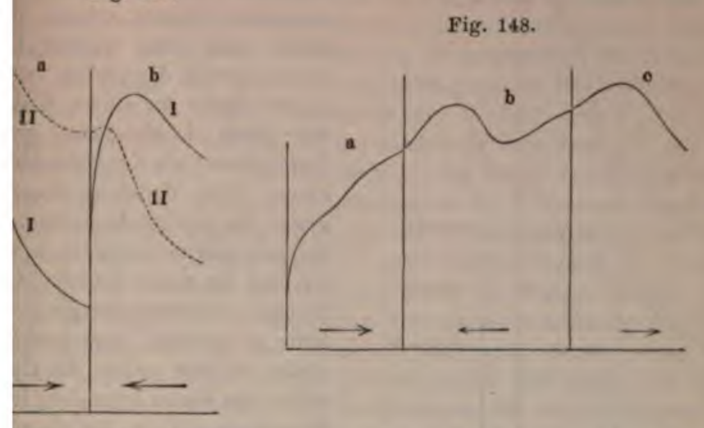
Besteht der Körper *K* bei diesen Versuchen aus plastischem Thon (Cylinder von 20 bis 40 mm Länge und 5 bis 60 qmm Querschnitt), so sind die Verhältnisse analog; nur tritt in Folge des schnellen Eindringens der schlechter leitenden Flüssigkeit, namentlich wenn Wasser in den Hülfsbäuschen ist, eine Anschwellung an der Eintrittsstelle des positiven Stromes ein, welche sich nach der Umkehrung der Stromesrichtung wieder ausgleicht.

2) Schlechter leitende Flüssigkeit in *K*, besser leitende in den Hülfsbäuschen *H*, *K* gebrannter Thon.

Ist in *K* concentrirte Zinkvitriollösung, in *H* verdünnte Schwefelsäure, so zeigen die Curven (Fig. 148) *a*, *b*, *c* den Gang der Stromintensität

i wiederholtem Wechsel der Stromesrichtung. Zuerst tritt schlecht-
Flüssigkeit aus dem Thon aus und gutleitende ein, daher zeigt
ne Zunahme der Intensität. Da in dem Thon die schlechtleitende
keit schneller wandert, als die folgende gutleitende, so entfernt
der Contactstelle die Flüssigkeit von der Oberfläche; weshalb zu

Fig. 147. Fig. 148.



ewissen Zeit eine langsamere, durch die Einbiegung der Curve *a* bene Zunahme der Intensität eintritt. Bei Umkehrung der Stromes- g tritt zuerst schlechtest leitende, dann besser leitende Flüssig- ıs, der später wieder schlechter leitende folgt. Man kann dies zeigen, wenn man den einen Hülfsbausch mit der Flüssigkeit im isma tränkt und so das Phänomen an beiden Seiten einzeln htet. — Aehnlich verhalten sich die übrigen Flüssigkeiten. Bei dung von Wasser in *K* nimmt bei jedem Stromeswechsel die Strom- ıät regelmässig zu. Wird aber das Thonprisma durch einen Siegel- erzug undurchdringlich gemacht, so zeigt sich dasselbe Verhalten, en angegeben. Es wird also im ersten Fall nach der Stromes- rung das Wasser seitlich durch seinen Andrang gegen die vor- le, besser leitende Flüssigkeit hinausgepresst [1]); die hinterliegende keit wird nachgesogen und so tritt eine Zunahme der Strominten- n. Im letzteren Fall ist dies nicht möglich.

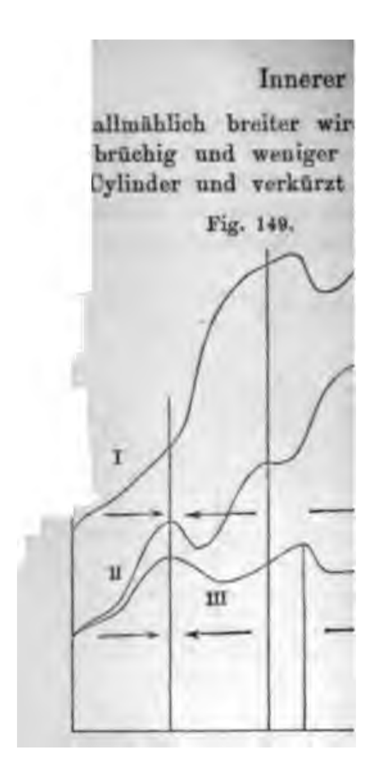
ei Anwendung von plastischem, mit Zinkvitriol getränktem Thon en Wasserbäuschen färbt sich die Eintrittsstelle etwas dunkler und die Mitte hin bildet sich neben derselben ein etwas hellerer Ring,

---

Legt man ein mit Wasser getränktes Thonprisma zwischen zwei mit äuschen voll Zinkvitriollösung bedeckte Zinkplatten, die man mit den ler Säule verbindet, und kehrt nach 10 bis 15 Minuten die Stromes- g um, so tritt Wasser an der Austrittsstelle des Stromes an die Ober- Man kann diesen Versuch wiederholt bei wechselnder Stromesrichtung n.

allmählich breiter wir
brüchig und weniger
Cylinder und verkürzt

Fig. 149.



auch die Widerstandsveränd
für die Erfüllung des Thons
vitriol (*I*) oder Kochsalz u
Zinkvitriol, der Bäusche mit
sind. Bei anderen Flüssigk
Glaubersalz, Salmiak, salpet
salz ($^1/_3$), Schwefelsäure ($^1/$
Resultate. Ebenso bei Anw
sand, Schwefelblumen u. s.
sauren Ammoniaks zeigten
verschiedener die Leitungsfä
keiten waren. Ebenso hatt
getränkten Körpers einen le

705 2. Neben diesem äusser
Widerstand. Man legt na
eines Eiweissprismas auf di
der die Elektroden enthalte
Prismas, welche so weit von
der äussere secundäre Widers
nicht mehr bildet, mit gesättig
chen bedeckte keilförmige B
gamirtem Quecksilber eintau

ren in einen Schliessungskreis ein, welcher ein Daniell'sches Element und ein Spiegelgalvanometer enthält. Beobachtet man den Ausschlag des letzteren zu verschiedenen Zeiten nach dem Durchleiten des Hauptstromes durch das Prisma, indem man diesen Strom durch eine Wippe an zwei Stellen öffnet und dafür den Kreis des Daniell'schen Elementes schliesst, so zeigt sich eine allmähliche Abnahme des Stromes in letzterem, also die Bildung eines inneren secundären Widerstandes im Eiweissprisma. Nimmt bei Umkehrung der Stromesrichtung des Hauptstromes die Intensität desselben auf einige Zeit zu, so steigt auch zugleich die Intensität des Stromes des Daniell'schen Elementes (des „Hülfsstromes"). — Die Oeffnung des Hauptstromes geschah an solchen Stellen, dass sich bei der neuen Verbindung kein Theil desselben in den Kreis des Hülfsstromes verbreiten konnte. — Eine innere Polarisation des Eiweissprismas kann der Grund dieser Erscheinung nicht sein, da die Stromesschwächung sich nahezu gleich blieb, welches auch die relativen Richtungen des Hauptstromes und des Stromes des Daniell'schen Elementes waren; auch konnte an den angelegten Keilbäuschen kein äusserer secundärer Widerstand entstanden sein, da das Phänomen sich auch zeigte, wenn der Hauptstrom erst durch das Prisma geleitet wurde, und dann nach Entfernung der Zuleitungsbäusche des Hauptstromes die zum Schliessungskreise des Hülfsstromes führenden Bäusche angelegt wurden. Beim Eiweiss kann der innere secundäre Widerstand dadurch bedingt sein, dass dasselbe durch den Hauptstrom bedeutend erwärmt und also besser leitend wird. Schwächt sich der Hauptstrom durch den gebildeten äusseren secundären Widerstand, so nimmt die Temperatur des Eiweisses ab, sein Widerstand wächst, die Stromintensität in dem zweiten Schliessungskreise sinkt. Auch bei äusserer Aenderung der Temperatur des Eiweissprismas zeigen sich analoge Aenderungen des Widerstandes. Für diese Erklärung spricht auch der Umstand, dass die Intensität des Hülfsstromes sich zwar mit der Aenderung der Intensität des Hauptstromes gleichmässig ändert, aber vor dem Durchleiten des letzteren, wenn das Eiweissprisma noch kalt ist, doch die Intensität des Hülfsstromes kleiner, der Widerstand des Prismas grösser ist, als während des Hindurchleitens. Beim andauernden Oeffnen des Hauptstromes sinkt die Intensität des Hülfsstromes, da der Widerstand des Eiweisses mit seiner Erkaltung wächst. Schneidet man aus dem Eiweissprisma in der Mitte ein Stück heraus und setzt es während des Hindurchleitens des Hauptstromes umgekehrt an seine frühere Stelle, so zeigt sich die Intensität desselben unverändert.

Bei einem Kartoffelprisma nimmt im Gegentheil der Widerstand beim Durchleiten des Hauptstromes zu, und nach dem Oeffnen des letzteren der innere secundäre Widerstand allmählich ab. Auch ist der Widerstand des Prismas so gross, dass die Intensität des Hauptstromes und die Temperaturveränderungen durch denselben sehr klein sind. Endlich nimmt die Intensität des Hauptstromes bei Umkehrung des aus dem Prisma herausgeschnittenen Mittelstückes zu und dann erst allmäh-

lich wieder ab. Während also ein eigentlicher innerer secundärer Widerstand im Eiweiss nicht vorhanden ist, zeigt er sich ganz sicher an dem Kartoffelprisma.

In den verschiedenen Theilen des Kartoffelprismas steigt und fällt der secundäre Widerstand gleichmässig. — Ist die Richtung des Hauptstromes gegen die des Nebenstromes geneigt (z. B. bei Anwendung von Kartoffelcylindern, gegen deren Cylinderfläche die keilförmigen Zuleitungsbäusche des Haupt- und Nebenstromes so gelegt sind, dass sie einen Winkelabstand von 45 bis 135° hatten), so zeigt sich dennoch der innere secundäre Widerstand gleich gross. Er scheint also von der Richtung des ihn erzeugenden Stromes unabhängig zu sein. — Mit der Dauer und der Dichtigkeit des Hauptstromes nimmt der innere secundäre Widerstand allmählich bis zu einem Maximum zu. Man kann dies namentlich gut beobachten, wenn man das Kartoffelprisma zwischen zwei mit Kochsalzlösung getränkte Bäusche bringt, die man auf die früheren, mit Kupfervitriollösung getränkten Bäusche des Hauptstromes legt. Dann fällt an ihrer Berührungsstelle mit dem Kartoffelprisma der äussere secundäre Widerstand fort. Verwendet man verschieden dicke Kartoffelprismen, so sind bei ursprünglich gleicher Stromstärke des Hauptstromes die Schwankungen seiner Intensität bei dickeren Prismen kleiner als bei dünneren. — Wechselt man die Richtung des Hauptstromes, so steigt erst seine Intensität und fällt dann wieder, was bei einem Eiweissprisma nicht der Fall ist. — Wechselt man die Richtung des Hauptstromes öfter, so nehmen die Schwankungen seiner Intensität allmählich ab.

Neben den frischen Pflanzentheilen zeigen bis jetzt keine sonstigen animalischen oder unorganischen Stoffe den inneren secundären Widerstand. Auch die Pflanzentheile verlieren durch Einsenken in siedendes Wasser die Fähigkeit, denselben anzunehmen. Eine genügende Erklärung der Bildung des inneren secundären Widerstandes ist bis jetzt noch nicht in allen Fällen zu geben.

706 Nach einigen Versuchen von Bartoli[1]) könnte es scheinen, als wenn beim Durchleiten eines Stromes von 10 bis 20 Daniell'schen Elementen durch ein Voltameter voll verdünnter Schwefelsäure mit 30 qcm grossen Platinplatten der Widerstand des letzteren vermindert würde, da hierbei das Verhältniss des dauernden Ausschlages der Nadel eines in den Schliessungskreis eingefügten Galvanometers zu dem ersten Ausschlag beim Schliessen, auch mit Rücksicht auf die Polarisation bei der längeren Schliessung, grösser war, als wenn das Voltameter nur durch einen Metalldraht ersetzt wurde. Auch wenn der Strom erst eine Zeit lang durch das Voltameter geleitet, dann geöffnet wurde und nach längerer Verbindung der Elektroden wieder hindurchgeleitet wurde, erwies er sich anfangs immer stärker als beim ersten Durchleiten. Dasselbe geschah,

---

[1]) Bartoli, N. Cimento [3] 4, p. 92, 1878*; Beibl. 2, p. 612*.

wenn der Strom eines Daniell'schen Elementes zu verschiedenen Zeiten durch das Voltameter geleitet wurde, dazwischen aber ein Strom von 10 Elementen hindurchgeführt und darauf die Elektroden des Voltameters bis zum theilweisen Verschwinden der Polarisation verbunden werden. Diese Verminderung zeigte sich noch stärker bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure. — Möglicherweise könnte diese Erscheinung, nach Beseitigung des Einflusses der Erwärmung der Flüssigkeit durch den Strom, von der Reinigung der Elektroden durch die Elektrolyse herrühren und dann auch dadurch bedingt sein, dass die beim Verbinden der polarisirten Elektroden auf letzteren durch den Polarisationsstrom abgeschiedenen Gase sich nicht sofort mit den vorher eingedrungenen, direct auf den Elektroden abgeschiedenen Gasen vereinen und so noch nachher eine Zeit lang elektromotorisch wirken können [1]).

B. Polarisation.

I. Allgemeine Angaben.

In einer anderen Art, als durch den Uebergangswiderstand, wird 707
die Intensität eines elektrolysirend wirkenden Stromes verändert, wenn

1. die durch denselben an den Elektroden ausgeschiedenen Stoffe selbst elektromotorisch wirken;

2. die Elektroden selbst durch die an ihnen ausgeschiedenen Ionen secundär so verändert werden, dass sie anders elektromotorisch wirken, als vorher; oder

3. an der Trennungsfläche zweier Elektrolyte durch den Strom Stoffe gebildet werden, welche sich anders elektromotorisch gegen die Elektrolyte verhalten, als letztere unter einander.

Die auf diese Weise erzeugten elektromotorischen Kräfte bezeichnet man mit dem Namen der Polarisation der Elektroden.

Ein Beispiel für die erste Art der Polarisation ist das folgende: 708
Bei der Elektrolyse von Salzlösungen, z. B. von schwefelsaurem Natron, scheidet sich die Säure und der Sauerstoff an der positiven, die Basis und der Wasserstoff an der negativen Elektrode ab, und es entsteht dadurch eine elektromotorische Erregung in der Zerlegungszelle, die in ihr einen Strom positiver Elektricität von der negativen zur positiven Elektrode hervorruft. Dieser Strom ist dem ursprünglichen entgegengesetzt und vermindert daher die Intensität dieses letzteren. Verbindet man nach dem Hindurchleiten des Stromes die Elektroden des Zersetzungsapparates für

---

[1]) G. Wiedemann, Beibl. 2, p. 612*.

sich mit den Enden des Drahtes eines Galvanometers, so zeigt dieses gleichfalls den durch die elektromotorische Kraft im Apparat erzeugten Strom an. — Ganz ähnliche Resultate erhält man bei der Elektrolyse anderer Salze, z. B. des Salpeters, Chlorbariums, Salmiaks u. s. f. — Die hierbei durch Abscheidung von Säure oder Salzbildner und Basis an den Elektroden entstehenden elektromotorischen Kräfte sind ganz entsprechend denen, welche beim Contact dreier Flüssigkeiten mit zwei Elektroden desselben Metalles auftreten. — Zu ihnen kommen indess noch die elektromotorischen Wirkungen der an den Elektroden ausgeschiedenen Gase.

Aendert sich bei der Elektrolyse, event. auch ohne Bildung neuer Stoffe, die Concentration der Lösung an den Elektroden, z. B. bei der Elektrolyse von Kupfervitriollösung zwischen Kupferelektroden, so kann auch hierdurch ein Polarisationsstrom hervorgerufen werden.

Ein anderes Beispiel dieser Art, welches von E. du Bois-Reymond[1]) in seinen Einzelheiten genau studirt worden ist, ist das folgende: Werden zwei verticale, gut ausgeglühte Platindrähte mit ihren Spitzen auf ein auf einer horizontalen Glasplatte ausgebreitetes, mit Jodkaliumlösung befeuchtetes Stück Fliesspapier gedrückt und mit den Polen einer mehrgliedrigen Grove'schen Säule verbunden, so erscheint unter der als positive Elektrode dienenden Platinspitze ein brauner Fleck von Jod. Das an der anderen Spitze aus dem abgeschiedenen Kalium secundär gebildete Kali diffundirt in die Lösung. — Bringt man einen Rheostat als Nebenschliessung zu dem Zersetzungsapparat an und öffnet nach sehr kurzer Schliessung den die Säule enthaltenden Zweig durch einen Schlüssel, so erscheint jetzt auch unter der zweiten Spitze ein schwächerer secundär erzeugter Jodfleck, der zunimmt, während der primäre Jodfleck schwächer wird. Bei längerer Schliessung des Stromes vor dem Oeffnen und namentlich bei grösserer Dichte desselben bleibt der secundäre Jodfleck aus. Setzt man aber die negativen Platinelektroden an anderen Stellen des Papieres auf, oder wischt sie ab und setzt sie dann wieder an ihre frühere Stelle, so erscheint der secundäre Fleck.

Durch die primäre Abscheidung des Jods und des indirect gebildeten Kalis (auch des zugleich an der Elektrode abgeschiedenen Wasserstoffs) entsteht bei der Umschaltung der Schliessung ein Polarisationsstrom, welcher durch den die Nebenschliessung bildenden Rheostaten von der am primären Jodfleck befindlichen Spitze zu der gegenüberstehenden Spitze auf dem Jodkaliumpapier fliesst und an letzterem die secundäre Jodabscheidung bewirkt. Man kann diesen Strom auch durch Einschaltung eines Galvanometers in den Schliessungskreis des Zersetzungsapparates nachweisen. — Bei längerer Schliessung des primären Stromes und grösserer Dichtigkeit desselben ist so viel Kali an der negativen

---

[1]) E. du Bois-Reymond, Monatsbericht der Berliner Akademie, 1861, p. 1110*.

Elektrode abgeschieden, dass das durch den Polarisationsstrom daselbst frei gemachte Jod sogleich aufgelöst wird.

Man kann zur Erklärung der Bildung des secundären Jodflecks annehmen, dass das an der negativen Elektrode durch den primären Strom gebildete Kali schneller in die Jodkaliumlösung diffundirt, als das Jod, und so das secundär abgeschiedene Jod bei kürzerer Schliessung des primären Stromes nicht mehr Kali genug vorfindet, um gelöst zu werden.

Da sich meist die positive Elektrode, ausser mit Jod, auch mit Ozon beladet, indem sie schon für sich allein, nach Lostrennung von der Säule auf das Jodkaliumpapier gedrückt, Jod daselbst abscheidet, ähnlich wie eine in saurem Wasser verwendete positive Platinelektrode, so kann auch der secundäre Jodfleck allein durch das an der positiven Elektrode des Polarisationsstromes gebildete Ozon aus der Jodkaliumlösung abgeschieden sein, um so mehr, als Erwärmung der mit dem Jodkaliumpapier bedeckten Glasplatte über einem Wasserbade die Bildung des Ozons und so auch die Bildung des secundären Fleckes hindert, und auch die positive Elektrode des primären Stromes durch Erwärmen die Eigenschaft verliert, für sich aus dem Jodkalium Jod auszuscheiden.

Bringt man in den Schliessungskreis der Säule ausser dem Jodkaliumapparat mit frisch ausgeglühten Elektroden noch ein Voltameter mit Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure, so erscheint der secundäre Jodfleck bei ganz kurzer Schliessung stärker als der primäre, indem dann der Polarisationsstrom des Voltameters zu dem des Jodkaliumapparates hinzutritt und denselben sogar überdauert, nachdem die secundäre Wirkung durch letzteren allein ein Ende erreicht hat, sobald der primäre und secundäre Fleck gleich stark entwickelt sind.

Sind die Elektroden des Jodkaliumapparates schon gebraucht, so tritt diese Erscheinung nur bei einer bestimmten Stromesrichtung ein, trotzdem die Elektroden am Galvanometer keine Ungleichartigkeiten zeigen. Es mag dies von Oberflächenänderungen herrühren.

Besteht die positive Elektrode des primären Stromes statt aus einer Platinspitze aus einer Platinplatte, die negative Elektrode aus einer Spitze, so tritt der secundäre Jodfleck nach kurzer Schliessung kaum hervor, deutlicher indess bei Einfügung des Voltameters mit verdünnter Säure, wohl weil hier das Kali an der spitzen negativen Elektrode in grösserer Dichtigkeit abgeschieden ist, und so das Jod schneller gelöst wird. Ist die negative Elektrode aus einer Platinplatte gebildet, so findet das in geringer Dichtigkeit secundär abgeschiedene Jod so viel Kali auf der Platte, dass gar kein secundärer Fleck hervortritt.

Ein Beispiel für die zweite Art der Erzeugung der Polarisation ist das folgende: Leitet man nach Sinsteden[1]) durch zwei in verdünnter Schwefelsäure befindliche Blei- oder Silber- oder Nickelplatten einen hydroelektrischen oder magnetoelektrischen Strom, so be-

[1]) Sinsteden, Pogg. Ann. 92, p. 17, 1854*.

ladet sich die eine mit Wasserstoff, die andere mit Superoxyd, und man erhält bei ihrer directen Verbindung einen sehr starken Polarisationsstrom, welcher dünne Platindrähte zum Glühen bringt, durch den in einem eine Inductionsspirale enthaltenden Kreise beim Oeffnen Funken erzeugt werden u. s. f. Durch einen Commutator kann man leicht die abwechselnde Verbindung der Platten mit dem Elektrometer und unter einander herstellen. Bei Zusatz eines kleinen Ueberschusses von Kalilauge zur Säure bildet sich kein Superoxyd, sondern Ozon entweicht, der Polarisationsstrom verschwindet.

Die dritte Art der Polarisation behandeln wir später in einem besondern Capitel.

II. Polarisation durch Gase.

a. Nachweis und Bestimmungsmethoden.

709 Wir betrachten zuerst die Polarisation der Elektroden, bei welcher keine Abscheidung fester Substanzen auf ihrer Oberfläche stattfindet, also, wenn wir den Einfluss der Aenderungen der Lösung an den Elektroden vernachlässigen, die Polarisation durch die Gase.

Diese Polarisation der Elektroden ist schon vor langer Zeit beobachtet worden.

Schon Gautherot[1]) bemerkte im Jahre 1802, dass zwei Platindrähte, welche als Elektroden in Salzwasser gedient hatten, wenn sie auf die Zunge gelegt und vor derselben mit einander berührt wurden, die galvanischen Geschmacksempfindungen verursachten und auch Wasserzersetzung hervorrufen konnten. Ritter[2]) fand dasselbe Resultat an Golddrähten, und beobachtete auch, dass solche Drähte ein Froschpräparat zum Zucken brachten[3]). Er bemerkte hierbei ein Abnahme der Wirkung, wenn er der Reihe nach Drähte von Platin, Gold, Silber, Kupfer, Wismuth anwandte, und sah keine Wirkung bei Blei, Zinn, Zink, also den oxydirbaren Metallen. Er fand ferner, dass Goldmünzen, welche zwischen zwei feuchten Tuchscheiben der Wirkung des Stromes einer Säule ausgesetzt waren, nachher eine Polarität zeigten, welche der der Säule entgegengesetzt war. Gestützt auf Gautherot's und seine eigenen Versuche, construirte er seine sogenannte Ladungssäule[4]), gebildet aus einer Anzahl gleichartiger Metallplatten, welche mit feuchten Leitern, z. B. Tuchscheiben, abwechselnd geschichtet waren. Wurde

---

[1]) Gautherot siehe Sue, Hist. du Galvanisme 1, p. 209*; Vogt's Neues Magazin, 4, p. 832, 1802*. — [2]) Ritter, Vogt's Neues Magazin, 6, p. [illegible] 1803*. — [3]) Vergl. Oersted, J. de Phys. 57, p. 472, 1803*. — [4]) Ritter, Vogt's Neues Magazin, 6, 115, 1803*.

rch diese Ladungssäule der Strom einer galvanischen Säule geleitet, nahm sie eine „Ladung“ an, welche der der ursprünglichen Säule tgegen wirkte. — Wurden ihre Enden mit den Händen berührt, so b sie einen Schlag. Sie konnte Wasser zersetzen; sie kann auch die lvanometernadel ablenken. Diese Vorgänge zeigen an, dass die Pole r Ladungssäule denen der primären Säule entgegengesetzt gerichtet nd. — Die Ladungssäule verliert mit der Zeit ihre Wirksamkeit.

Ritter erklärte diese Erscheinungen durch die Annahme, dass sich f der Oberfläche der mit den Polen der Säule verbundenen Metallelek- oden an ihrer Grenze mit den schlechter leitenden Elektrolyten die tgegengesetzten Elektricitäten ansammelten und daselbst auch bei rer Trennung von der erregenden Säule verblieben. — In der Ladungs- iule sollten sich die entgegengesetzten Elektricitäten allmählich von lbst mit einander ausgleichen, und sie so mit der Zeit ihre Ladung erlieren [1]). — Indess schon Volta bemerkte, dass durch die chemi- hen Wirkungen des Stromes die Flüssigkeit in den feuchten Leitern er Ladungssäule zersetzt wird, und so abwechselnd Säure und Alkali it ihren Metallplatten in Berührung kommen. Es wäre daher die adungssäule *non una pila che carica, ma bensi una pila che si cangia* [2]).

Nachher hat namentlich Marianini [3]) sowohl die Verhältnisse der 710
adungssäule, als auch die gleichfalls schon von Ritter beobachtete chwächung des Stromes einer Säule von mehreren kleineren oder grösse- en Elementen untersucht, welche durch Einfügung von „unthätigen“ lementen hervorgebracht wird, d. h. durch wiederholte Einschaltung on Flüssigkeiten zwischen Platten desselben Metalles, also z. B. von läsern voll Salzwasser oder saurem Wasser, in denen sich zwei Elektro- en von gleichem Metall befanden. Ebenso fügte er einzelne Platten von lei, Zink oder Kupfer in die in dem Schliessungskreise der Säule befind- ichen Flüssigkeiten ein und verglich die Abnahme der Stromintensität it der Anzahl dieser „Zwischenplatten“. Er war geneigt, hierbei ine Art Reflexion der Elektricitäten anzunehmen, während er in der adungssäule eine Aenderung der elektromotorischen Stellung der Metall- latten selbst vermuthete, welche mit der Zeit von selbst wieder in ihren rsprünglichen Zustand zurückkehrten. — Aehnliche Versuche sind von e la Rive [4]) angestellt worden. Er bemerkte namentlich auch, als er wei mit Flüssigkeit gefüllte Gläser, welche die Elektroden der Säule nthielten, durch Bogen von verschiedenen Metallen verband, dass der indurchgeleitete Strom um so mehr geschwächt wurde, je weniger das

[1]) Aehnlich auch Osann, Pogg. Ann. **79**, p. 580, 1850*. — [2]) Volta, nnali di Chim. del. Brugnatelli, **22**, p. 16*; Gilb. Ann. **19**, p. 490, 1805*. —) Marianini, Saggio di Sperienze elettrometriche Venezia 1825; Ann. de Chim. t de Phys. **33**, p. 113, 1826*; Schweigg. J. **49**, p. 30, 1827*. — [4]) De la Rive, nn. de Chim. et de Phys. **27**, p. 190, 1825*, **37**, p. 225, 1828*; Bibl. univers. 5, p. 92, 1826*; Pogg. Ann. **10**, p. 425*, **15**, p. 122*.

Metall des Bogens angegriffen wurde. Er sprach hierbei zuerst von einem Uebergangswiderstande, den die Elektricität beim Wechsel der Leiter erfahren sollte. — Bei allen diesen Versuchen konnten indess keine bestimmten quantitativen Resultate erhalten werden, da das Ohm'sche Gesetz, welchem die beobachteten Werthe angereiht werden mussten, noch nicht bekannt oder nicht allgemein zur Geltung gekommen war. — Bei anderen Versuchen, bei welchen de la Rive Platindrähte als Elektroden benutzte und u. A. nachwies, dass ihr in der Flüssigkeit befindliches Ende gegen das Ende ausserhalb derselben elektromotorisch wirken könnte, wenn beide als Elektroden benutzt würden, glaubte er die Erscheinungen aus einer eigenen Coërcitivkraft der Elektroden für die Elektricitäten erklären zu können.

Auch Matteucci[1]) hat viele ähnliche Versuche über denselben Gegenstand angestellt.

Die eben mitgetheilten Ansichten werden durch die im Folgenden aufgeführten Versuche widerlegt, durch welche nachgewiesen wird, dass die Polarisation in dem Auftreten einer neuen, die elektromotorische Kraft der primären Säule vermindernden elektromotorischen Kraft, nicht aber in dem eines neuen Widerstandes, des Uebergangswiderstandes, besteht, der sich freilich auch in einzelnen Fällen neben der Polarisation bilden kann.

711 Bei der Zersetzung von verdünnter Schwefelsäure und Lösungen der Sauerstoffsalze der Alkalien zwischen Platinplatten lässt sich zeigen, dass das gebildete Alkali und die abgeschiedene Säure nur zum kleinsten Theile, dagegen weitaus überwiegend die an den Platten abgeschiedenen Gase, das Sauerstoff- und Wasserstoffgas, die Oberfläche der Platten elektromotorisch verändern und sie so gewissermaassen zu Erregerplatten eines Gaselementes machen.

Im Gegensatz hierzu hat man früher geglaubt, dass die Abscheidung von Säure und Alkali an den Elektroden der einzige Grund der elektromotorischen Erregung in den Zersetzungszellen wäre, so Volta und Becquerel[2]). Man meinte, dass die daselbst auftretenden Gase wenig oder nicht zu derselben beitrügen.

Dagegen sprechen indess verschiedene Gründe. Einmal beobachtet man eine sehr schnell erfolgende bedeutende Abnahme der Stromintensität, wenn man in den Schliessungskreis einer Säule einen Wasserzersetzungsapparat einschaltet, welcher statt der Salzlösung nur verdünnte Schwefelsäure zwischen Platinelektroden enthält. Bei Verbindung seiner Elektroden mit dem Galvanometer zeigt letzteres wiederum im Zersetzungsapparat einen dem Strome der Säule entgegengesetzt gerichteten

[1]) Matteucci, Ann. de Chim. et de Phys. 63, p. 256, 1836*, 66, p. 2?? 1837*; vergl. auch Faraday, Exp. Res. Ser. 8, §. 1008 u. flgde. 1834*.
[2]) Becquerel, Traité, 3, p. 109, 1835*.

olarisationsstrom. — Die Verminderung der Stromintensität der ursprünglichen Säule durch die Polarisation des Zersetzungsapparates ist in diesem Falle viel zu bedeutend, als dass nur die Veränderung der Concentration der Schwefelsäure an den Elektroden während des elektrolytischen Processes eine ihr entsprechende elektromotorische Gegenkraft erzeugen könnte.

Auch kann man bei der Elektrolyse einer Salzlösung oder von verdünnter Säure direct nachweisen, dass selbst nach Entfernen der an den Elektroden veränderten Lösung die elektromotorische Kraft der Polarisation fortbesteht. — So hatte schon Ritter[1]) im Jahre 1805 Goldstücke, welche zwischen zwei feuchten Tuchscheiben der Einwirkung eines Stromes ausgesetzt worden waren, abgetrocknet, ohne dass sie die Eigenschaft verloren, bei Verbindung ihrer beiden Seiten mit einem Froschpräparat dasselbe zum Zucken zu bringen. — Auch Marianini[2]) hat eine Ladungssäule aus Kupfer- oder Goldplatten und mit Salzwasser getränkten Tuchscheiben aufgebaut. Wurden in dieser Säule nach dem Hindurchleiten des Stromes die Tuchscheiben entfernt, die Metallplatten mit einem nassen Tuche abgerieben und in ihrer früheren Lage mit frischen Tuchscheiben geschichtet, so gab die Säule bei ihrer Verbindung mit dem Galvanometer immer noch einen elektrischen Strom an. Gerade dieses Verhalten liess Marianini eine besondere Veränderung des elektromotorischen Verhaltens der Metalle selbst beim Hindurchleiten des Stromes vermuthen. — Ferner stellte Golding Bird[3]) in einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Gefäss zwei Platinplatten als Elektroden einander gegenüber. Nach dem Durchleiten des Stromes wurde die Säure entfernt und das Gefäss erst mit kaltem, dann mit warmem Wasser, darauf mit Kalilauge, endlich mit Salpetersäure ausgewaschen. Es wurde darauf jedesmal wieder mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, und seine Elektroden mit einem Galvanometer verbunden. Hierbei ergaben sich immer noch Ausschläge der Nadel des letzteren von respective 80°, 73°, 45°, 4°.

So kann man die Polarisation der Elektroden des Zersetzungsapparates nicht allein auf die Abscheidung von Alkalien und Säuren oder die Aenderung der Concentration der Lösung an den Elektroden zurückführen. Sie ist vielmehr hauptsächlich bedingt durch die vermöge des elektrolytischen Processes an den Elektroden abgeschiedenen Gase, welche elektromotorisch wirken.

In der Säule selbst, z. B. in einem Element Zink-Kupfer in verdünnter Schwefelsäure oder Lösung von schwefelsaurem Kali erzeugt ebenfalls ganz besonders die bei der Schliessung desselben erfolgende Ablagerung von Wasserstoff auf dem Kupfer eine elektromotorische Kraft, welche der ursprünglichen Kraft der Säule stark entgegenwirkt und sie bald

---

[1]) Ritter, l. c. und Annali di Chimica di Pavia, 22, p. 77*. — [2]) Marianini, l. c. — [3]) Golding Bird, Phil. Mag. 13, p. 381, 1838*.

auf ein Minimum reducirt. — Der Sauerstoff wird in diesem speciellen Falle zur Oxydation der Zinkplatte verwendet (siehe weiter unten).

712 Verbindet man zwei Platindrähte mit den Polen einer galvanischen Säule und senkt sie sodann in schwefelsäurehaltiges Wasser oder verdünnte Salzsäure, hebt nur den einen oder anderen der polarisirten Drähte aus dem schwefelsauren Wasser und stellt ihn zugleich mit einem reinen, frisch ausgeglühten Platindraht in reines saures Wasser, so zeigt sich bei der Verbindung beider Drähte mit dem Galvanometer ein Strom, welcher angiebt, dass sich der mit Wasserstoff beladene Draht positiv, der mit Sauerstoff beladene Draht dagegen negativ gegen den reinen Draht verhält. — Demnach sind beide Elektroden bei ihrer Beladung mit den elektrolytisch ausgeschiedenen Gasen elektromotorisch erregt.

Das Verhalten des durch die Elektrolyse mit Sauerstoff beladenen Platindrahtes ist ein anderes, als das eines in reinen Sauerstoff getauchten, welcher sich gegen einen gleichzeitig mit ihm in reines Wasser getauchten Draht fast indifferent verhält. Dieses Verhalten erklärt sich daraus, dass das bei der Elektrolyse abgeschiedene Sauerstoffgas ozonisirt ist und dem mit demselben überzogenen Draht daher wesentlich andere Eigenschaften ertheilen kann, als reiner Sauerstoff[1]).

713 Alle Einwirkungen, welche die an den Elektroden angesammelten Gase vertreiben, zerstören auch ihre Polarisation. Man erhält daher bei dem eben beschriebenen Versuche keinen Strom, wenn man die Drähte nach dem Herausheben aus dem Voltameter und vor dem Einsenken in reines Wasser erhitzt, oder den mit Wasserstoff beladenen Draht in Chlor- oder Bromgas oder einige Zeit in Sauerstoffgas hält, wobei sich durch die Wirkung des Platins der Wasserstoff mit diesen Gasen verbindet, oder wenn man den mit Sauerstoff beladenen Draht in Wasserstoffgas einsenkt[2]). — Hierbei vermindert sich zugleich das Volumen der Gase, in welche die Elektroden eingetaucht sind; ein deutlicher Beweis, dass wirklich an denselben Wasserstoff und Sauerstoff angehäuft waren und sich mit jenen Gasen verbunden haben[3]).

714 Um die bei der Elektrolyse verschiedener Stoffe, z. B. des angesäuerten Wassers, auftretende Polarisation der Elektroden bequemer nachweisen zu können, bedient man sich zweckmässig der folgenden Vorrichtung:

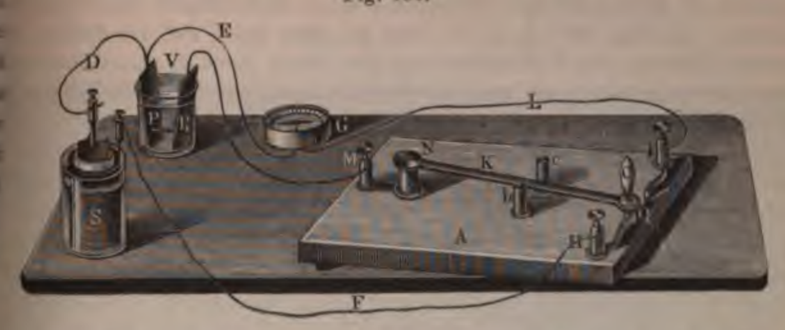
Man verbindet die eine Platinplatte *P* des Voltameters *V*, Fig. 150, durch einen Draht *D* mit dem einen (positiven) Pol der Säule *S*, und zu-

---

[1]) Man vergleiche die Versuche von Schönbein über die Gassäule Thl. I, §. 311. — [2]) Schönbein, Pogg. Ann. **47**, p. 101, 1839*. — [3]) Matteucci, Bibl. univ. N. S. **17**, p. 378, 1838*.

sich durch den Draht E mit dem einen Ende des Leitungsdrahtes eines alvanometers G. Von dem anderen Pol der Säule S leitet man einen itungsdraht F zu einer auf einem Holzbrett A befindlichen Metall-der H, und ebenso von dem zweiten Ende des Leitungsdrahtes des alvanometers einen Draht L zu der gegenüberstehenden Feder I. Die

Fig. 150.



zweite Platte P_1 des Voltameters wird leitend mit Klemmschraube M verbunden, welche wiederum mit dem zwischen beiden Federn H und I befindlichen Metallhebel K verbunden ist. Dieser Hebel dreht sich um die metallene Axe N und trägt unter seinem Elfenbeinknopf O einen verticalen Metallstab Q, welcher beim Umlegen des Hebels gegen die Federn H und I gedrückt wird. b und c sind Metallstäbchen, welche verhindern, dass der Hebel K zu weit nach den Seiten gedreht wird.

Legt man den Hebel K zuerst an H an, so fliesst der Strom der Säule durch das Voltameter, ohne durch das Galvanometer zu strömen, in der Richtung des Pfeiles von P zu P_1. An Platte P entwickelt sich Sauerstoff, an P_1 Wasserstoff. Legt man nach einiger Zeit den Hebel K um, dass er die Feder I berührt, so ist der ursprüngliche Stromkreis unterbrochen, und ein neuer Stromkreis geschlossen, der nur das Voltameter V und Galvanometer G enthält. Der Ausschlag der Magnetnadel des letzteren zeigt die Entstehung eines Stromes an, welcher durch das Voltameter von der Platte P_1 zur Platte P, also dem ursprünglichen Strom entgegengesetzt geht, und denselben bei der ersten Schliessung vermindert. Dieser Gegenstrom ist bedingt durch die Ausscheidung des Wasserstoffs und Sauerstoffs an den Platinplatten des Voltameters. Beide Gase polarisiren die Platten so, dass die Platte P, an welcher der Sauerstoff erscheint, negativ gegen die mit Wasserstoff beladene Platte P_1 wird. Durch die Flüssigkeit geht daher zwischen beiden ein Strom von der (Wasserstoff-) Platte P_1 zur (Sauerstoff-) Platte P.

Statt des Galvanometers G könnte man auch ein befeuchtetes Stück Jodkaliumkleisterpapier verwenden, auf welches man die Enden der Leitungsdrähte E und L setzt, die man zweckmässig aus Platin formt. Die Polarisation der Elektroden wird dann durch die Entstehung eines

blauen Fleckes von Jodstärke unter der mit der (Sauerstoff-) Platte P verbundenen Spitze angezeigt.

Statt des eben beschriebenen Apparates kann man auch zu dem Umschalten des Voltameters aus dem Schliessungskreise der Säule in den des Galvanometers einen gewöhnlichen Pohl'schen Gyrotropen, Fig. 106, Thl. I, S. 319, verwenden; wenn man die drei mit Quecksilber gefüllten Löcher, in welche die drei Spitzen des einen Metallbügels desselben eintauchen (in Fig. 106, d, e, f), resp. mit dem einen Pol der Säule, der einen Elektrode des Voltameters und dem einen Ende des Galvanometerdrahtes verbindet, sonst aber die Verbindungen gerade wie in Fig. 150 herstellt.

Die durch die Polarisation in diesem Falle auftretende elektromotorische Kraft entspricht ganz der bei der Grove'schen Gaskette erhaltenen Elektricitätserregung, und die Erscheinungen der Gaskette finden ihre Analogien in entsprechenden Verhältnissen bei der Polarisation. So kann man mittelst der durch letztere erzeugten elektromotorischen Kraft alle bekannten Wirkungen des galvanischen Stromes erhalten.

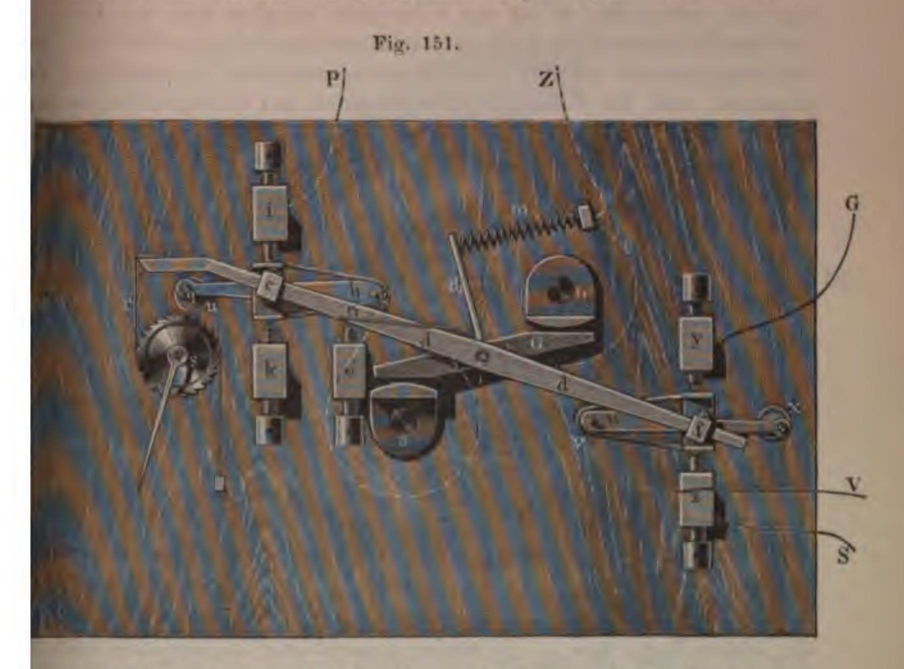
715 Da die Polarisation der Elektroden ziemlich schnell mit der Zeit nach ihrer Loslösung von der primären Säule abnimmt, so ist es, namentlich bei messenden Versuchen, wünschenswerth, die Verbindung derselben mit den dem Polarisationsstrom auszusetzenden Apparaten und dem Galvanometer möglichst schnell nach der Trennung von der Säule vorzunehmen.

Hierzu dient sehr gut die selbstthätige Wippe von Siemens.

Zwischen den Polen a und b, Fig. 151, eines Elektromagnetes bewegt sich um eine verticale Axe der eiserne Anker G. Fest mit ihm verbunden ist der metallene Hebel d. — Dieser Hebel trägt bei e und f kleine Metallaufsätze, welche zu beiden Seiten mit Achatknöpfchen versehen sind. Der Metallaufsatz e liegt in einem um die Axe g drehbaren leichten Rahmen h von Metall, der zu beiden Seiten von e verticale Metallplatten trägt, gegen welche die Achatknöpfe an e gegenschlagen können. Zwei metallene Schrauben i und k begrenzen die Bewegungen des Rahmens h. Durch die an dem Arm d_1 ziehende Spiralfeder m wird der Arm dd nach der Seite der Schraube i hingezogen. — Die Schraube i ist mit dem einen Pol einer Säule durch den Draht P in Verbindung. Von der Axe von G aus geht ferner ein Draht um die Pole a und b des Elektromagnetes in vielfachen Windungen herum, und führt sodann vom Magnete zu dem anderen Pol der Säule durch den Draht Z. Liegt der Rahmen h wie in der Figur an Schraube i an, so fliesst der galvanische Strom durch Draht P, Schraube i, Rahmen h, um den Elektromagnet zu Draht Z. Der Magnet wird magnetisch, der Anker c wird von den Polen a und b angezogen, der mit ihm verbundene Hebel d dreht sich mit seinem Ende e gegen Schraube k hin und schiebt Rahmen h von Schraube i fort. Dadurch wird der Strom an der Contactstelle von i und h unter-

…chen, der Magnet verliert seinen Magnetismus, und Feder *m* zieht den …bel *d* wieder nach *i* hin u. s. f. Eine kleine Feder *n*, welche gegen … Schraube *o* gegenfedert, beschleunigt diesen Rückgang. — Um die …wegung des Rahmens *h* noch sicherer zu machen, trägt er eine kleine …tallfeder, an welcher bei *q* ein Stahlknopf angebracht ist. Dieser

Fig. 151.



…nopf schleift auf einem dachförmig geschliffenen, polirten Stück Achat … dessen beide Seiten gegen die Schrauben *i* und *k* abfallen, so dass bei …em Hin- und Hergang des Rahmens der Knopf *q* nach beiden Seiten …inabgleitet. An dem Hebel *d* ist noch ein Haken *r* angebracht, wel…her in das Steigrad *s* eingreift. Die Umdrehungen dieses Rades, welche … einem auf demselben befestigten und über einem (in der Figur nicht …ezeichneten) Zifferblatt laufenden Zeiger abgelesen werden, geben die …scillationsgeschwindigkeit des Hebels *d* an. *t* ist ein Sperrhaken, wel…her den Rückgang des Rades *s* verhindert.

Dieser Theil des Apparates dient zur Hervorbringung der regel…ässigen Bewegung des Hebels *d*. Um die Umschaltung der Leitung …erzustellen, bewegt sich der Metallaufsatz *f* des Hebels *d* zwischen den …eisten des um die Axe *v* sich drehenden Rahmens *w*, welcher dem Rah…en *h* ganz gleich ist und wie jener durch eine auf dem Achatdache *x* …ufende Feder mit Stahlknopf in seinen Bewegungen geleitet wird. Der …ahmen *w* schlägt bei den Oscillationen des Hebels *d* gegen die Schrau…en *y* und *z*, welche so eingestellt sein müssen, dass die Ausweichungen

des Rahmens w denen des Rahmens h entsprechen. — Wird w durch den Draht V mit der einen Elektrode des Voltameters, Schraube z durch den Draht S mit dem einen Pol der Säule, y durch den Draht G mit dem einen Ende des Galvanometerdrahtes, und das andere Ende dieses Drahtes, so wie der andere Pol der Säule mit der anderen Elektrode des Voltameters verbunden, so ist das Voltameter bei dem Hin- und Hergang des Hebels d abwechselnd mit der Säule und dem Galvanometer zu einem Schliessungskreise vereint; es wird also abwechselnd in schneller Folge polarisirt, und der Polarisationsstrom durch das Galvanometer gemessen. — Man kann leicht mittelst dieses Apparates dem Hebel d eine Geschwindigkeit von 60 Oscillationen in der Secunde ertheilen, so dass eben so oft die Umschaltung erfolgt. Der Ausschlag der Nadel des Galvanometers nimmt hierbei bald einen constanten Werth an.

716 Will man durch eine mechanische Vorrichtung die Elektroden mehrerer Voltameter zugleich laden und entladen, so kann man sich dazu der folgenden von Poggendorff[1]) angegebenen Wippe bedienen:

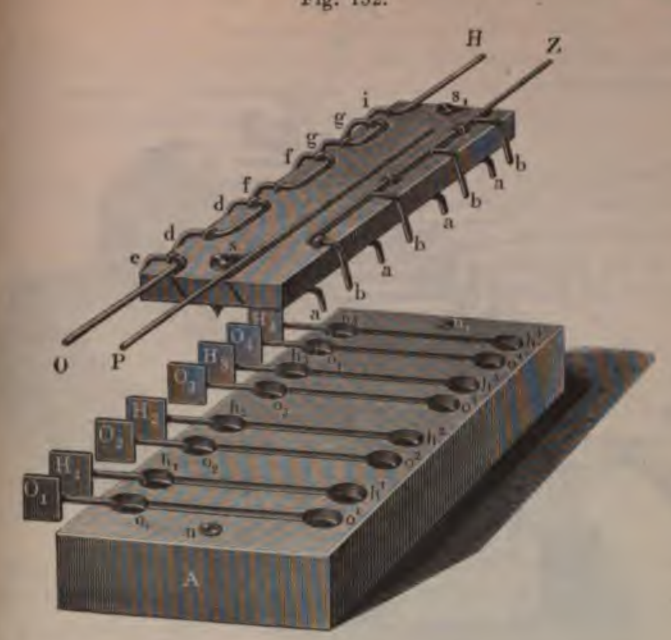
Auf einem etwa 3 cm dicken, 11 cm breiten und 16 cm langen Brett A, Fig. 152 und 153, sind 8 Paare von Löchern oh eingebohrt, welche mit Quecksilber gefüllt werden. Die Löcher $h_1 h^1 \ldots o_1 o^1 \ldots$ sind paarweise durch Metalldrähte verbunden, deren Enden in sie hineinragen. Ein Brettchen ss_1, die eigentliche Wippe, liegt vermittelst zweier Spitzen s und s_1 auf den entsprechenden Vertiefungen n und n_1 des Brettes A auf, und kann darauf hin- und herbewegt werden. Es trägt auf beiden Seiten Haken von Kupferdraht. Die Haken dfg, auf der den Löchern $o_1 h_1 \ldots o_4 h_4$ zugekehrten Seite, sind so gebogen, dass sie die Löcher $h_1 o_2$, $h_2 o_3 \ldots$ je zweier benachbarter Löcherpaare mit einander verbinden. Die Haken cO und iH tauchen in das erste Loch o_1 des ersten und in das letzte Loch h_4 des letzten Löcherpaares. Auf der anderen Seite der Wippe liegen parallel zwei von einander isolirte Drähte P und Z, an welche gleichfalls Drahthaken gelöthet sind. Wird die Wippe so gelegt, dass diese zweite Seite gegen das Brett A geneigt ist, so tauchen die Haken a an dem Drahte P in die Löcher $o^1 o^2 o^3 o^4$, die Haken b an dem Drahte Z in die Löcher $h^1 h^2 h^3 h^4$.

Verbindet man jetzt mit den Löchern $o_1 h_1 \ldots o_4 h_4$ die Platinplatten O_1 und H_1, O_2 und H_2, O_3 und H_3, O_4 und H_4 von vier Wasserzersetzungsapparaten, verbindet man ferner mit den Drähten P und Z den positiven und negativen Pol einer Säule, und legt die Wippe nach der Seite der Löcher $o^1 h^1 \ldots o^4 h^4$ um, so sind die Platinplatten $O_1\, O_2\, O_3\, O_4$ durch den Draht P, die Haken a und die Löcher $o^1 \ldots o^4$ mit dem positiven Pol, die Platten $H_1\, H_2\, H_3\, H_4$ durch den Draht Z, die Haken b und die Löcher $h^1 \ldots h^4$ mit dem negativen Pol verbunden. — Die Zer-

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. **61**, p. 586, 1844*.

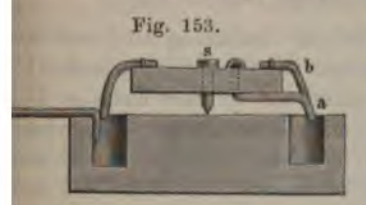
ungsapparate sind in dieser Weise neben einander in den Kreis Säule eingeschlossen; an den Platinplatten O entwickelt sich Sauer-

Fig. 152.



', an den Platten H Wasserstoff. — Legt man die Wippe um, so durch die Haken dfg die Platten H_1 und O_2, H_2 und O_3, H_3 und O_4 verbunden, während die Drähte cO und iH mit den Platten O_1 und H_4 in Verbindung sind. Schaltet man also zwischen den Drähten H und O ein Galvanometer ein, so geht durch letzteres ein Strom positiver Elektricität vom Draht O zum Draht H, indem jetzt die Wasser-

Fig. 153.

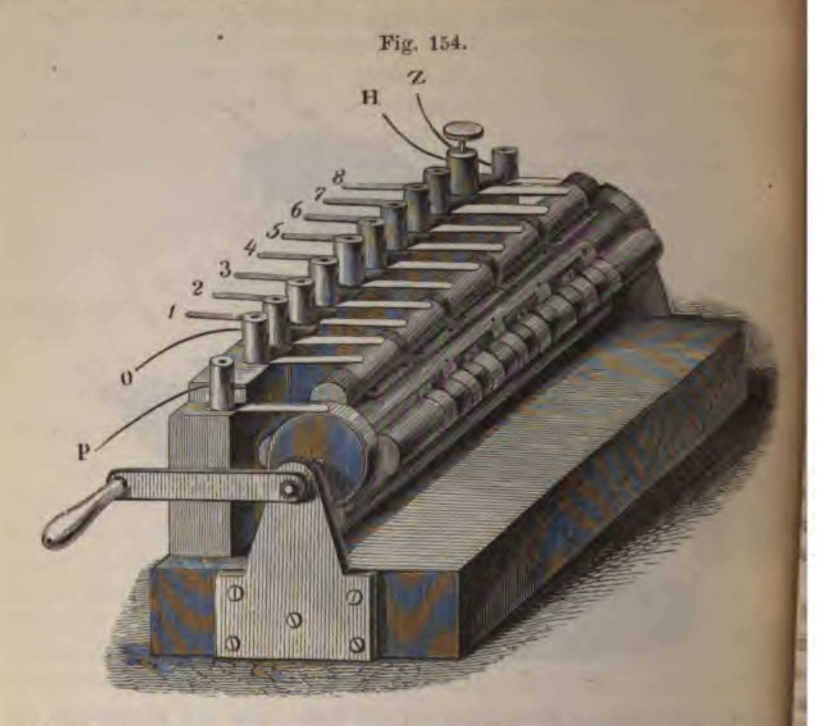


etzungsapparate mit ihren mit Gasen beladenen Platten hinter ander in den neuen Stromkreis eingeschlossen sind. — Man kann ht mit der Hand die Wippe 200 bis 300 mal in der Minute hin- und bewegen und auf diese Weise ebenso oft die Polarisation der Platinten erneuern und den Polarisationsstrom durch einen beliebigen, mit Drähten H und O verbundenen Apparat leiten.

Ebenso wie durch diese Wippe vier Wasserzersetzungsapparate, n man durch Vergrösserung derselben beliebig viele Apparate mit nder verbinden.

717 Um das Quecksilber in der Wippe zu vermeiden, hat J. Müller[1]) einen ähnlichen Apparat construirt, in welchem an Stelle der Löcher od

Fig. 154.



Metallfedern treten, die gegen eine die Wippe ersetzende Holzwal Fig. 154, schleifen, welche halbkreisförmige Leisten trägt.

Die Leisten rechts und links in der Zeichnung sind mit Kupfer streifen ausgelegt, so dass, wenn die gegen die Walzen schleifenden Feder gegen diese Leisten drücken, der positive Pol *P* einer Kette, z. B. eine Grove'schen Platinzinkelementes vermittelst des Drahtes *p* mit den eine Platten von vier Voltametern 1.3.5.7, der negative Pol *Z* mit de anderen Platten 2.4.6.8 derselben Voltameter verbunden, die vier Vol tameter also neben einander in den Kreis der Säule eingefügt sind. Ver bindet man aber die Drähte *O* und *H* mit einem Galvanometer, und dreht die Walze um 90°, so dass die Federn gegen die oben oder unten an der Walze befindlichen Leisten schleifen (wie in der Zeichnung), so ist durch die Kupferbelegungen der letzteren die Verbindung so herge stellt, dass der in den Voltametern erzeugte Polarisationsstrom alle Vol tameter hinter einander und dann das Galvanometer durchfliesst. D schnelles Drehen der Walze kann man also, wie bei der Poggendor

---

[1]) J. Müller, Fortschritte p. 356, 1849*.

en Wippe, in schneller Aufeinanderfolge die Voltameter durch die le polarisiren und ihren Polarisationsstrom durch das Galvanometer en.

Dieser Apparat ist sehr bequem für qualitative Versuche. Für Messgen bietet indess die Verbindung durch Quecksilber allein eine sichere iessung dar, wenn nicht etwa in dem Schliessungskreise sonst sehr sse Widerstände vorhanden sind, gegen welche die Widerstände der änderlichen Verbindungen der Wippe verschwinden.

Schaltet man[1]) zwischen die Drähte *P* und *Z* der Poggendorff'schen 718
ppe ein Grove'sches Element; zwischen die Drähte *H* und *O* ein Voleter, so erhält man beim Umlegen der Wippe in letzterem eine lebte Wasserzersetzung, welche bei einmaligem Umlegen um so länger ert, je länger der primäre Strom des Elementes auf die Voltameter wirkt hat.

Auch einen Funken kann man durch den Polatisationsstrom erhal-, wenn man die Drähte *H* und *O* mit zwei anderen Drähten verbint, welche in ein Gefäss voll Quecksilber tauchen, und unmittelbar nach m Umschlagen die Wippe wieder umlegt, dass die Drähte aus dem ecksilber herausgehoben werden. Dieser Versuch gelingt schon mit em einzelnen polarisirten Voltameter[2]).

Man kann auch den Polarisationsstrom eines Voltameters benutzen, 719
die Platinplatten eines zweiten Voltameters zu polarisiren, durch se Polarisation die Platten eines dritten Voltameters zu polarisin u. s. f.

Hierzu ist von Poggendorff[3]) der folgende Apparat, Fig. 155 (a.f.S.), gegeben worden. Um eine Scheibe von Buchsbaumholz stehen im Kreise rum ein Element oder eine Säule *S*, 6 Voltameter 2 bis 7, und ein Galnometer *G*. Die Platten der Säule sowie die Elektroden der Voltameter d Leitungsdrähte des Galvanometers sind mit Messingstiften 1 1_2, 2_2 u. s. f. verbunden, welche in das Brett eingelassen und mit demlben eben abgedreht sind. Die Stifte 1_2 und 2, 2_2 und 3 u. s. f. sind rch Drähte (unterhalb des Brettes) mit einander verbunden. Um die xe *o* des Brettes läuft ein metallener Sector, welcher bei *a* und *b* zwei essingknöpfe trägt, die auf zwei der Stifte, z. B. in der gezeichneten ge auf 1 und 2_1 aufliegen und sie metallisch verbinden. So ist jetzt e Zinkplatte *Z* der Säule mit der Platte *H* des Voltameters 2, die Kupferatte *K* mit der Platte *O* des Voltameters verbunden, und dieses wird larisirt. Schiebt man den Sector weiter, dass der Knopf *a* auf den Stift 2, nopf *b* auf Stift 3_2 zu liegen kommt, so ladet sich durch den Polarisaonsstrom des ersten Voltameters das zweite u. s. f., bis zuletzt das

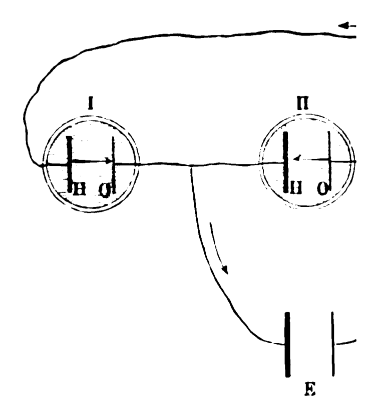
---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. 60, p. 568, 1843*. — [2]) Ebend. 60, p. 576, 43*. — [3]) Ebend. 61, p. 408, 1844*.

Voltameter 7 mit dem Galv
einen Ausschlag zeigt.



720 Während man mit Hülfe d
von den hinter einander verbun
J. Thomsen[1]) in seiner Pola



änderung des Stromwenders ein
indem er eine Anzahl Voltamet
kreis einfügte und, während d
durch die auf einander folgend

---

[1]) J. Thomsen, Die Polaris
schrift für Physik und Chemie III
125, p. 163, 1865*. Carl. Rep. 1

stanten Elementes *E* leitete; also z. B. zuerst durch das Voltameter I, nn durch das Voltameter II u. ff. Fliesst der Strom dieses Elementes in der Figur, so scheidet er in dem gerade in seinem Schliessungs-is befindlichen Voltameter (II) auf den Platten *H* und *O* die betreffen- Gase Wasserstoff und Sauerstoff ab und läuft dem Strom in dem liessungskreise der hinter einander verbundenen Voltameter entgegen, irt sich aber in dem übrigen Schliessungskreise der Voltameter I, III, u. s. f. zu dem durch die Polarisation erzeugten Strome.

Um schnell nach einander die Verbindung des Elementes *E* mit den ltametern herzustellen und zugleich eine möglichst geringe Platinfläche denselben zu verwenden, ersetzt Thomsen die letzteren durch Holz-sten, welche durch parallele, schwarz platinirte Platinplatten (von mm Dicke, 40 mm Breite, 80 mm Höhe) in einzelne Abtheilungen n 5 mm Breite abgetheilt sind.

Diese Kästen werden aus einzelnen ⊔ förmigen, zwischen die Platin-atten gelegten und mit ihnen vermittelst zweier starker Endbretter urch starke Bolzen zusammengepressten und mit Wachs getränkten olzstücken gebildet. Thomsen verwendet zwei solcher Kästen *A* nd *B*, Fig. 157 (a. f. S.), mit je 26 Platinblechen, also mit zusammen $2 \times 25 = 50$ einzelnen Abtheilungen. Dieselben werden mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Von sämmtlichen Platinplatten führen Drähte *o* zu einer Reihe einzelner, um eine Axe *C* im Kreise herum auf einem Brett radial angeordneter und von einander isolirter Metallstifte *e* von 15 mm Länge und $1^1/_2$ bis 2 mm Dicke; nur die Anfangs- und Endplatte der beiden Kästen sind beide mit demselben Stift *d* verbunden. Der gegenüberliegende Stift *ab* ist in zwei parallele, von einander isolirte Hälften getheilt, die einerseits mit den anderen Endplatten der beiden Kästen *A* und *B*, andererseits mit den Klemmschrauben *a' b'* verbunden sind. In der Mitte des Kreises befindet sich eine Axe *C*, welche zwei von einander isolirte Metallringe trägt, die durch auf der Axe schleifende Federn mit den mit den Polen *zk* der polarisirenden Kette verbundenen Klemmschrauben *fg* vereint sind und mit zwei metallenen Hebeln *mn* in Verbindung stehen, welche jedesmal auf zwei auf einander folgenden Drahtstiften ruhen. Wird durch irgend eine Vorrichtung, z. B. durch eine kleine elektromagnetische Maschine, die Axe gleichförmig je einmal etwa in 2 bis 3 Secunden herumgedreht, so werden die einzelnen Elemente der Polarisationsbatterie nach einander immer von Neuem geladen. In der mit den Klemmen *a'* und *b'* verbundenen Leitung circulirt ein fast constanter Strom von grosser elektromotorischer Kraft. Durch Versuche hat sich ergeben, dass bei Anwendung eines Grove'schen Elementes zur Erzeugung der Polarisation die elektromotorische Kraft jedes Paares der polarisirten Platinplatten etwa $p = 1{,}4\,D$ (*D* die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes) ist, so dass statt der elektromotorischen Kraft des Grove'schen Elementes, $G = 1{,}8\,D$, jetzt eine $50 . 1{,}4/1{,}8 = 39$ mal so grosse elektromotorische Kraft wirksam ist.

Selbstverständlich wird bei diesem Vorgange, etwa bei gleiche Zinkverbrauch, nur eine Umsetzung des langdauernden Stromes ein Elementes mit geringer elektromotorischer Kraft in einen kurzdauernd

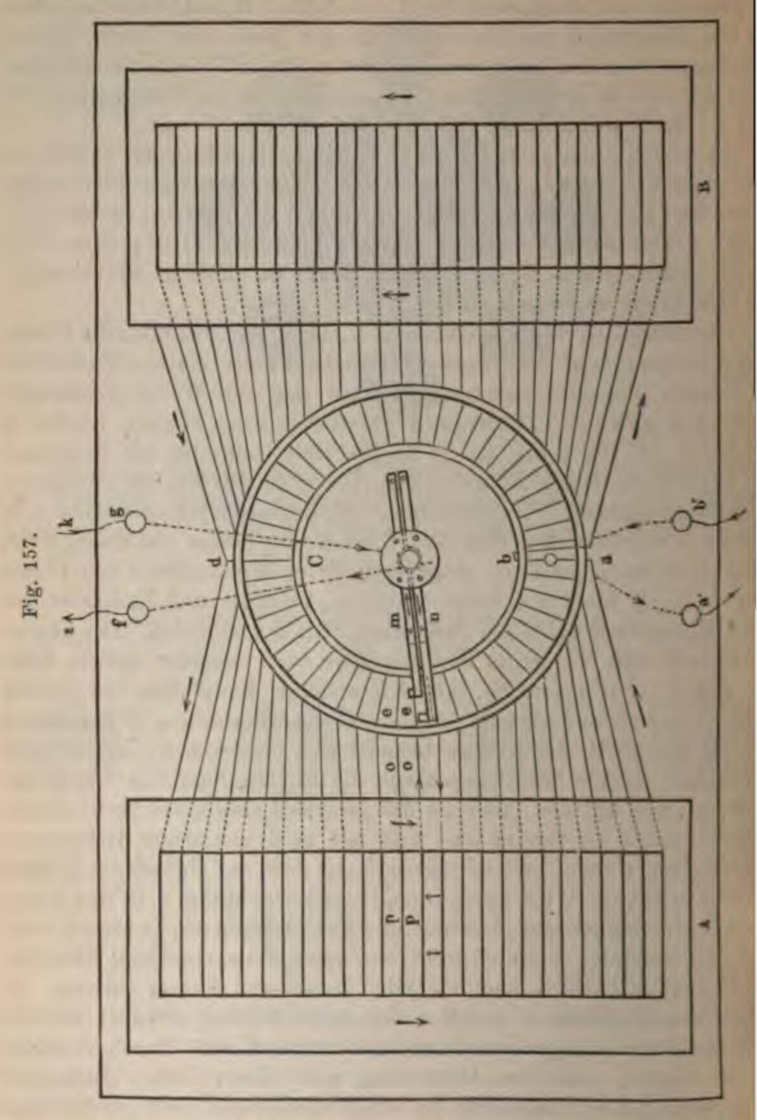


Fig. 157.

Strom mit grosser elektromotorischer Kraft, nicht aber ein Gewinn Arbeit erzielt, da in allen Fällen die gesammte Arbeitsleistung der Strö nur der Arbeit entsprechen kann, welche durch Auflösung des Zin in der primären Kette erzeugt wird.

Die Polarisation der Elektroden bedingt in vielen Fällen ganz ähn- 721
he Erscheinungen wie der bei anderen Versuchen sich bildende Ueber-ngswiderstand. So bemerkte Ohm[1]), dass sich Kupfer- und Messing-ktroden in concentrirter Schwefelsäure beim Hindurchleiten des romes in vieler Beziehung analog verhielten mit Platinelektroden in der-lben Flüssigkeit. Die Intensität des Stromes wird in beiden Fällen ch der Verbindung der Elektroden mit einer Säule schnell vermindert. — setzt man in dem einen oder in dem anderen Falle die negative Elek-ode durch eine frische Platinplatte, so bleibt die Intensität des Stromes, e vorher, bedeutend geschwächt. Ersetzt man aber die positive Elek-ode in gleicher Weise, so stellt sich in beiden Fällen nahezu die frühere romintensität wieder her. Auch die elektroskopischen Versuche über s Verhalten der negativ unipolaren Leiter würden sich in beiden Fällen m Theil in gleicher Weise anstellen lassen. — Und doch sind die Ur-chen der Erscheinungen in beiden Fällen sehr verschieden. Im ersten alle (bei Anwendung von Kupferelektroden) lässt sich die Anwesenheit nes schlecht leitenden Ueberzuges auf der positiven Elektrode, welcher n Durchgang der Elektricität hemmt, deutlich nachweisen (§. 701). Im deren Falle (bei Platinelektroden) kann dies nicht geschehen. Bei Ver-ndung der einen oder anderen Elektrode und einer frischen Platin-atte mit dem Galvanometer ergiebt aber der Ausschlag der Nadel eine larisation der positiven Elektrode, welche die Intensität des Stromes r Säule stark schwächt, dagegen nur eine sehr schwache Polarisation r negativen Elektrode (weil hier der polarisirende Wasserstoff zur eduction von Schwefel aus der Schwefelsäure verwendet wird).

In ganz ähnlicher Weise, wie in Folge der Polarisation die con-ntrirte Schwefelsäure zwischen Platinelektroden sich wie ein negativ ipolarer Leiter verhält, würde Kalilauge sich wie ein positiv unipola-r verhalten (da in ihr nur der elektrolytisch abgeschiedene Wasser-off polarisirend wirkt, der Sauerstoff aber nicht, indem er nicht im ozo-sirten Zustande auftritt). Verdünnte Schwefelsäure und Salzlösungen, e sich an beiden Elektroden polarisiren, zeigen beide Erscheinungen gleich.

Wird der Strom einer Säule durch Einschaltung eines Zersetzungs- 722
parates allmählich stärker geschwächt, als es der Widerstand der lüssigkeit in demselben für sich bewirken würde, so kann diese bedeu-ndere Stromesschwächung auf drei Arten erzeugt sein:

1) durch die Bildung der elektromotorischen Kraft der Polarisation;
2) durch die Bildung des Uebergangswiderstandes;
3) durch beide Ursachen zugleich.

Ist die elektromotorische Kraft einer Säule E, ihr innerer Wider-and R, der Widerstand ihres sonstigen Schliessungskreises mit Ein-

1) Ohm, Schweigg. J. 59, p. 418 u. 60, p. 32, 1830*.

schluss eines eingeschalteten Zersetzungsapparates r, die an den Elektroden auftretende elektromotorische Kraft der Polarisation p, der ebendaselbst sich bildende Uebergangswiderstand w, die Intensität des Stromes in der Schliessung nach der Schwächung desselben durch die Wirkung der Polarisation oder des Uebergangswiderstandes I, so ist, wenn nur die Polarisation p die ursprüngliche elektromotorische Kraft vermindert:

$$I_p = \frac{E - p}{R + r} \quad \text{I)}$$

wenn nur ein Uebergangswiderstand w auftritt:

$$I_w = \frac{E}{R + r + w} \quad \text{II)}$$

endlich, wenn beide Einflüsse wirken:

$$I = \frac{E - p}{R + r + w} \quad \text{III)}$$

Zwischen diesen drei Möglichkeiten ist in jedem Falle zu entscheiden.

723 In früheren Zeiten war man geneigt, in allen Fällen die Existenz eines bedeutenden Uebergangswiderstandes anzunehmen und zwar nicht nur, wenn sich wirklich schlechter leitende Substanzen auf den Elektroden bildeten, wie Bleisuperoxyd auf Bleielektroden u. s. f., sondern auch, wenn sich nur leicht lösliche Substanzen und Gase an den Elektroden ausschieden, wie z. B. bei der Elektrolyse von verdünnten Salzlösungen, ganz verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure u. s. f. zwischen Platinelektroden.

Namentlich Fechner und Poggendorff haben die quantitativen Gesetze dieses vermutheten Uebergangswiderstandes studirt.

In Betreff der Versuche von Fechner[1]) haben wir die Art der Beobachtung schon Thl. I, §. 345 mitgetheilt. In Nr. 3 daselbst ist erwähnt worden, dass Fechner in den Schliessungskreis eines aus einer Zink- und Kupferplatte bestehenden und mit Wasser (mit ein wenig Säure) geladenen Elementes Drähte von verschiedener Länge l einfügte und die Erregerplatten in verschiedenen Entfernungen d von einander aufstellte. — Er musste stets zu den in dem Schliessungskreise vorhandenen Widerständen einen neuen Widerstand w hinzufügen, um die beobachteten Stromintensitäten mit der Formel des Ohm'schen Gesetzes in Uebereinstimmung bringen zu können.

Nach Einsetzung der Werthe d und l in die Werthe R und r der Formel II) des vorigen Paragraphen berechnete Fechner die Werth d/E und l/E. Aus diesen ergab sich der Werth E, welcher in den glei-

---

[1]) Fechner, Maassbestimmungen, p. 34 u. flgde. 1831*.

s berechneten Werth w/E eingeführt wurde, woraus wiederum w be-
nmt werden konnte. Er fand so:

1) Der Uebergangswiderstand w ist bei geringen Widerständen im
liessungskreise constant, nimmt aber ab, wenn diese Widerstände be-
itend vermehrt werden, sei es durch Einschaltung von grösseren Draht-
gen, sei es durch weitere Entfernung der Erregerplatten der Säule
n einander.

2) Mit wachsender Oberfläche der Erregerplatten nimmt der Werth
in gleichem Verhältnisse ab.

3) Mit Concentration der erregenden Flüssigkeit, also mit ihrer bes-
en specifischen Leistungsfähigkeit nimmt der Uebergangswiderstand ab.

Fechner schaltete ferner in den Schliessungskreis eines Elementes
n Gefäss von gleicher Gestalt und Grösse wie das Element ein, welches
it derselben Flüssigkeit, wie letzteres, gefüllt war und zwei den Er-
gerplatten des Elementes an Grösse gleiche Zink- oder Kupferplatten
s Elektroden enthielt.

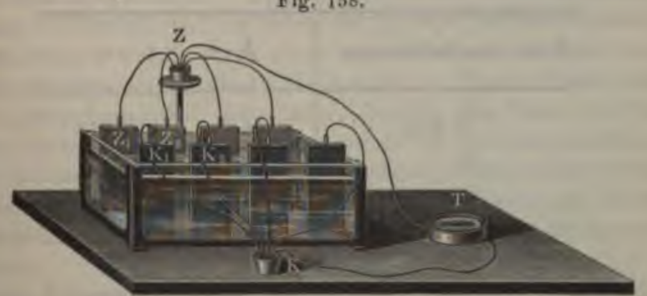
Fechner sagt dann, die Schliessung sei „mit Zwischenbogen von
upfer oder Zink" bewerkstelligt worden. — Nach einer der oben an-
gebenen ähnlichen Methode wurde hierbei gefunden:

4) Für die ersten Zeiten der Schliessung ist der Widerstand der
vischenbögen aus Kupfer und aus Zink gleich, bei längerer Schliessung
hwächen aber Kupferbögen den Strom stärker als Zinkbögen.

5) Der Uebergangswiderstand in einem Elemente (Kupfer-Zink) mit
ner Flüssigkeit (verdünnter Säure oder Salzlösung) soll daher gleichfalls
n Anfang der Schliessung an der positiven (Zink-) und negativen
upfer-) Platte gleich sein, aber während der Dauer der Schliessung
hneller an letzterer wachsen.

6) Wird eine kleine Zinkplatte einer grossen Kupferplatte, oder um-
kehrt eine grosse Zinkplatte einer kleinen Kupferplatte in einem Ele-

Fig. 158.



ent gegenüber gestellt, so ist anfänglich die Intensität des Stromes be
leichem Schliessungskreise dieselbe. — Wegen des Ueberwiegens des
ebergangswiderstandes des Kupfers nimmt aber bei der zweiten Com-

bination die Stromintensität
welcher wegen der grösseren
gangswiderstand an derselben

Ferner wurde eine Anzah
(a. v. S.) zu einem Elemente v
nach der anderen herausgenom
sität bei Einschaltung verschie
maligen Uebergangswiderstand
Zinkplatten = Z (z. B. 5 oder
1 oder 5), so entsprach der Ue

$$w =$$

wo w_Z und w_K Constante sind.

Da nun stets der Ueberga
fläche, also in diesem Falle d
verbundenen Platten umgekeh

7) Der Uebergangswiderst
Elementes ist gleich der Sum
einzelnen.

8) Bei längerer Schliessu
schnell, dann immer langsame
mindert sich die Stromintensit

9) Ist der Uebergangswid
einen bestimmten Werth gewac
Säure zur erregenden Flüssigk

10) Mit dem Wachsen des
meisten Fällen die elektromoto

So ergab sich unter Ande
kupferelement:

Dauer der Schliess
0 Min.
45
90
360
2000

Fechner bemerkte hierl
tromotorischen Kraft. In einz
ger Zeit der Schliessung. Der
continuirlich mit der Dauer d

11) Wird die Länge des Schliessungsbogens während der Dauer der
aliessung über gewisse Grenzen hinaus geändert, so ändert sich auch
r Uebergangswiderstand. Dasselbe kann die Aenderung der Grösse
r erregenden Oberfläche bewirken, welche zugleich Sprünge in der
össe der elektromotorischen Kraft hervorrufen kann (durch Eintreten
ıer, am Anfang anders elektromotorisch wirkender Theile der Ober-
chen der Elektroden).

Ersichtlich lassen sich alle diese Resultate ebenso gut erklären, wenn 724
ın an Stelle des Uebergangswiderstandes die elektromotorische Kraft
r Polarisation setzt.

In der That werden die Formeln I), II) §. 722 identisch, wenn man
att des Werthes p in die Formel I) den Werth:

$$p = I . w$$

nführt [1]).

Würde man daher die aufgestellten Gesetze für den Uebergangs-
iderstand direct auch als die Gesetze für die in der Schliessung auftre-
nde Polarisation gelten lassen, und fügte zugleich das Gesetz hinzu,
ss die Polarisation noch der Stromintensität proportional wäre, so er-
elte man genau dieselben Resultate wie oben.

Um sich daher ganz von dem Einflusse der Polarisation zu befreien, 725
tte Poggendorff [2]) versucht, ein anderes Verfahren zum Nachweis
r Existenz des Uebergangswiderstandes einzuschlagen.

In einem Kasten wurden in verschiedenen Flüssigkeiten zwei Plat-
n von Platin, Kupfer, Eisen von 1 bis 3 Quadratzoll Oberfläche einan-
r gegenüber gestellt. Durch diesen Apparat wurden die abwechselnd
entgegengesetzter Richtung fliessenden, schnell auf einander folgen-
n Ströme eines Saxton'schen Inductionsapparates geleitet. In den
hliessungskreis war ein in der Kugel eines Luftthermometers befind-
her Draht eingeschaltet. Die an dem Thermometer beobachtete Er-
ärmung des Drahtes gab ein Maass für die mittlere Intensität der alter-
renden Ströme, welche durch einen zugleich eingeschalteten Rheostaten
n Neusilberdraht regulirt werden konnte. — Durch Einschieben einer
itten „Zwischenplatte" von Platin, Kupfer oder Eisen zwischen die
atten des beschriebenen Apparates wurde die Stromintensität in Folge
s hierbei auftretenden supponirten Uebergangswiderstandes geschwächt,
ıd man musste eine dem letzteren an Widerstand gleiche Drahtlänge
s Rheostaten ausschalten, um die Intensität auf das Frühere zurück-
ıbringen.

Eine Polarisation sollte hierbei nicht eintreten, da sich durch die
wechselnd gerichteten Ströme auch abwechselnd an denselben Stellen

[1]) Ohm, Schweigg. J. 64, p. 133, 1830*. — [2]) Poggendorff, Pogg. Ann.
2, p. 497, 1841*.

der in der Flüssigkeit stehenden Metallplatten die beiden Ionen derselben abschieden, welche sich dann gleich wieder vereinten.

Nach den so angestellten Versuchen ist der Uebergangswiderstand grösser in Kochsalzlösungen als in verdünnter Schwefelsäure. Er nimmt in letzterer mit der Concentration ab. Der Uebergangswiderstand ist grösser bei Anwendung einer Zwischenplatte von ungereinigtem Platin, als bei einer mit Säuren u. s. f. sorgfältig gescheuerten Platte; grösser bei einer Platte von glattem Kupfer, als bei einer oft gebrauchten und dadurch mit pulverförmigem Kupfer überzogenen. — Er nimmt mit Erhöhung der Temperatur ab und wächst bei gleicher Stromintensität mit Abnahme der Oberfläche der Platten. — Er steht in umgekehrtem Verhältnisse zu der Intensität der ihn erzeugenden Ströme.

Indess auch diese Versuche beweisen nicht ohne Weiteres die Existenz eines Uebergangswiderstandes, da bei alternirenden Strömen die Polarisation nicht völlig aufgehoben ist (vergl. Thl. I, §. 458).

Auch das letzte Resultat, welches die Abhängigkeit des Uebergangswiderstandes von der Stromintensität ausspricht, würde sich dem nicht widersetzen. In die Gleichung $p = I.w$ des vorigen Paragraphen eingeführt, würde dasselbe ergeben, dass, wenn man den Uebergangswiderstand durch die elektromotorische Kraft der Polarisation ersetzen wollte, $p = const$ sein müsste. Die Polarisation würde sich hiernach mit der Stromintensität nicht ändern; ein Resultat, welches bei Anwendung von Strömen von bedeutender Intensität in der That eintritt, während freilich bei schwächeren Strömen mit wachsender Intensität die Polarisation zunimmt.

726 Die Beweise gegen die Annahme, dass hauptsächlich der Uebergangswiderstand die Stromintensität in einem Schliessungskreise bei Gasentwickelung an den Elektroden schwächt, sind namentlich folgende:

Schon oben haben wir angeführt, dass man direct nachweisen kann, wie bedeutend die elektromotorische Kraft ist, welche durch Abscheidung der Bestandtheile des Wassers an den Elektroden eines Wasserzersetzungsapparates erzeugt wird.

Wir werden später nachweisen, dass diese elektromotorische Kraft das 2,4fache von der des Daniell'schen Elementes übersteigt, und so bei der Einfügung eines Voltameters in den Schliessungskreis einer Säule selbst von zweien dieser Elemente die elektromotorische Kraft derselben durch die Polarisation des Voltameters aufgehoben werden kann. — Auch schon die Ablagerung des Wasserstoffs allein auf einer Platinplatte erzeugt eine Polarisation, welche etwa 1,2 von der elektromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette ist. So kann in einem einfachen Platin-Zinkelemente, in welchem sich auf dem Platin Wasserstoff durch den elektrolytischen Process im Elemente selbst ablagert, der Sauerstoff aber durch seine Verbindung mit dem Zink fortgeschafft wird, sehr wohl die ganze elektromotorische Kraft aufgehoben, die Intensität des durch das Element

zeugten Stromes auf Null reducirt werden. Ebenso verhält es sich auch einem Kupfer-Zinkelemente u. s. f.

Auch eine genauere quantitative Untersuchung von Lenz[1]) hat 727
geben, dass die Polarisation allein genügt, um die früher dem Uebergswiderstande zugeschriebenen Wirkungen bei der Elektrolyse des assers zwischen Platinelektroden und in ähnlichen Fällen völlig zu gründen.

Lenz leitete den Strom einer constanten Kette durch eine Tangenbussole und einen Rheostaten. Er schaltete sodann in den Stromeis einen viereckigen Trog ein, in welchem zwei Platinplatten parallel nander gegenüber standen, die beliebig einander genähert werden konnn. — Der Trog wurde auf verschiedene gemessene Höhen mit verdünnr Schwefelsäure gefüllt.

Ist die elektromotorische Kraft der ursprünglichen Kette E, der iderstand derselben und des in ihren Stromkreis unveränderlich einschalteten Galvanometers W, der Widerstand der in den Stromkreis ngeschalteten Rheostatenlänge R, die Intensität des in diesem Kreise zeugten Stromes I, so ist:

$$I = \frac{E}{W + R} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

Fügt man jetzt in den Stromkreis den Zersetzungstrog ein, so verindert sich die Intensität des Stromes. Diese Verminderung kann bengt sein:

1) durch den Widerstand des Zersetzungsapparates . . . . $= \lambda$
2) durch die von der elektromotorischen Kraft E der Kette sich subtrahirende Polarisation im Zersetzungsapparate . $= p$
3) durch den zu dem Widerstand λ des Zersetzungsapparates sich addirenden Uebergangswiderstand an seinen Elektroden $= w$

Verkürzt man den in den Stromkreis eingeschalteten Rheostatenaht auf die Länge r, bis wieder die Intensität des Stromes gleich I t, so wird in diesem Falle:

$$I = \frac{E - p}{W + r + \lambda + w} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

Aus den Gleichungen 1) und 2) folgt:

$$w + \frac{p}{I} = R - r - \lambda \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3)$$

Wurden die Platinplatten des Zersetzungsapparates auf den $n$fachen bstand gebracht, so änderte sich der Widerstand λ in $n\lambda$, und man usste die Länge r des Rheostatendrahtes um ein Bestimmtes verkürn, um wieder dieselbe Intensität I zu erhalten. Die auf diese Weise

[1]) Lenz, Pogg. Ann. 59, p. 203, 407, 1843*.

aus dem Schliessungskreise entfernte Rheostatenlänge entspricht dem Widerstande $(n-1)\,\lambda$ des hinzugefügten Stückes der Flüssigkeit. Durch mehrere Beobachtungen konnte auf diese Weise der Werth λ in Gleichung 3) in Einheiten des Rheostaten ermittelt werden.

Bestimmt man so durch verschiedene Versuche den Werth $w + p/I$ in Gleichung 3), so zeigt er sich zunächst bei Strömen von stärkerer Intensität einmal unabhängig von dem Abstande λ der Elektroden und dann auch sehr nahe der Intensität I umgekehrt proportional. — Es ist also, wenn c eine Constante:

$$w + \frac{p}{I} = \frac{c}{I} \quad \text{. . . . . 4)}$$

Existirt demnach kein Uebergangswiderstand, ist also $w = 0$, so muss zunächst bei stärkeren Strömen die elektromotorische Kraft p der Polarisation ein constanter Werth sein.

Existirt keine Polarisation, ist $p = 0$, so muss der Uebergangswiderstand w der Intensität I umgekehrt proportional sein (wie dies auch Poggendorff gefunden). Existiren beide, so muss p constant, $w = const/I$ sein.

Durch Anfüllen des Zersetzungstroges bis zu verschiedenen Höhen ändert sich gleichfalls der Widerstand λ desselben, und in der Formel 3) muss ein anderer Werth λ_1 für λ substituirt werden. Will man die Intensität auf der früheren Grösse I erhalten, so muss dabei der Rheostatendraht r auf eine andere Länge r_1 verändert werden. Zugleich könnte hierbei der Uebergangswiderstand w und die Polarisation p andere Werthe w_1 und p_1 annehmen. Dann ist:

$$w_1 + \frac{p_1}{I} = R - r_1 - \lambda_1.$$

Aus den Versuchen von Lenz folgt, dass bei derselben Intensität I des Stromes annähernd:

$$w_1 + \frac{p_1}{I} = w + \frac{p}{I}$$

ist. Danach sind sowohl der Uebergangswiderstand wie die Polarisation von der Tiefe des Einsenkens der Elektroden in die Flüssigkeit nahezu unabhängig.

728 Die hier gefundenen Resultate sind völlig erklärlich, wenn man den Uebergangswiderstand als verschwindend klein annimmt, denn die Polarisation p muss als eine elektromotorische Kraft constant sein für verschiedene Abstände und Grössen der Elektroden. — Dagegen ist es sehr unwahrscheinlich, dass, wie es nach den vorliegenden Versuchen erforderlich wäre, der Uebergangswiderstand der Intensität des Stromes umgekehrt proportional, und namentlich von der Oberfläche der Elektroden unabhängig wäre.

Jedenfalls genügt das durch directe Versuche nachgewiesene Auf-
en der elektromotorischen Kraft der Polarisation allein vollständig,
die von Lenz erhaltenen Resultate zu erklären, und wir bedürfen
den bisher betrachteten einfachsten Fällen der Polarisation von Platin-
ktroden, z. B. in verdünnten Säuren, wenn die Säure an der positiven
ktrode sich nicht zu sehr concentrirt, der Annahme des Uebergangs-
lerstandes nicht, so weit es wenigstens die bisherigen Beobachtungen
eben. Jedenfalls ist in diesen Fällen seine Gröse sehr klein. — Für
se wird also die Intensität des Stromes durch die Formel I) des §. 722:

$$I = \frac{E - p}{R + r}$$

r Genüge genau ausgedrückt.

Aus dieser Formel ergiebt sich unmittelbar, weshalb der Strom einer 729
lpaarigen Säule bei Einschaltung eines oder mehrerer Voltameter bei
eicher Intensität weniger geschwächt wird, als der einer Säule von
niger Elementen. Bezeichnen n und ν die Anzahlen der Elemente,
$n > \nu$, und ist E die elektromotorische Kraft eines Elementes, p die
larisation jedes Voltameters, R und ϱ der Widerstand der Säulen, v der
iderstand eines Voltameters, m die Zahl der Voltameter, so ist vor
nschaltung der letzteren die Intensität:

$$i = \frac{nE}{R} = \frac{\nu E}{\varrho}; \quad \text{also} \quad \frac{R}{\varrho} = \frac{n}{\nu} \text{ und } R > \varrho;$$

d nach Einschaltung derselben die Intensität des Stromes der ersten
d zweiten Säule:

$$\frac{nE - mp}{R + mv} \text{ und } \frac{\nu E - mp}{\varrho + mv}.$$

Im zweiten Falle wird durch mp der Zähler in grösserem Verhält-
ss vermindert und zugleich durch Hinzukommen von mv der Nenner
ärker vermehrt als im ersten, es ist demnach:

$$\frac{nE - mp}{R + mv} > \frac{\nu E - mp}{\varrho + mv}.$$

Statt hierbei mehrere Voltameter in den Schliessungskreis einzu-
halten, kann man zwischen die Elektroden eines in denselben ein-
ngefügten Voltameters eine Reihe paralleler Zwischenplatten von Pla-
n stellen. Dann entwickeln sich an den beiden Seiten derselben die
ase, und die Polarisation ist bei m Zwischenplatten das $m + 1$ fache
er Polarisation des Voltameters allein.

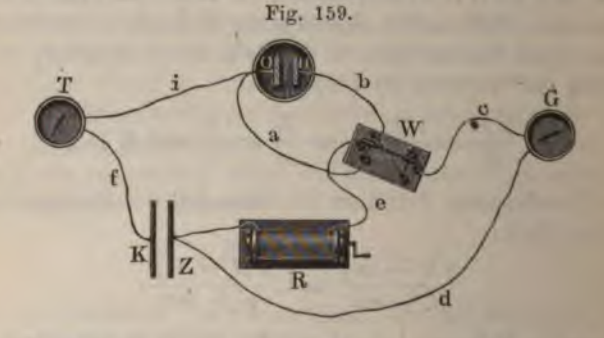
Man ist auch wohl geneigt gewesen, neben der Polarisation und dem 730
ebergangswiderstand noch einen besonderen Zersetzungswiderstand
der einen Kraftverlust anzunehmen, welcher auf die Ueberwindung der

chemischen Verwandtschaft der elektrolysirten Körper verwendet wird und sich durch eine, neben der Polarisation hergehende Verminderung der elektromotorischen Kraft bei der Elektrolyse kundgiebt. Die Existenz eines solchen Zersetzungswiderstandes ist durch Petrina und Holtzmann vertheidigt worden.

Bei den Versuchen von Petrina[1]) ergab sich die Polarisation grösser mit wachsender Stromintensität. Sie sollte deshalb aus zwei Theilen bestehen, einmal aus der eigentlichen Polarisation, einem der Intensität proportionalen Werth, wie dies aus der Ersetzung des Uebergangswiderstandes durch die Polarisation folgen würde und dann aus dem constanten Zersetzungswiderstand. Da aber Petrina sehr verschieden starke Ströme benutzte, und erst bei einer bestimmten Stromstärke die Polarisation ihr Maximum erreicht, welches sie auch bei stärkeren Strömen beibehält, so können sich hierdurch seine Resultate ohne Weiteres erklären.

Holtzmann[2]) schaltete dagegen durch eine Wippe W ein Voltameter OH, Fig. 159, in den Stromkreis $OHbWeRZKfTi$ einer Säule KZ ein, welcher zugleich die Tangentenbussole T und den Rheostaten R

Fig. 159.



enthielt. Durch Verstellen des Rheostaten um bestimmmte Werthe änderte er die Stromintensität und konnte so die jedesmalige elektromotorische Kraft, also nach Abzug der Kraft der Säule die Polarisation von OH nach der Ohm'schen Methode bestimmen. Dann wurde die Wippe umgeschlagen und die Stromesleitung dadurch in drei Zweige: $ZKfTiO$, $ZReaO$, $ZdGcbHO$ getheilt. Nach dem Verstellen des Rheostaten R, bis der Ausschlag des Galvanometers G gleich Null wurde, konnte wiederum die Polarisation von OH nach der Compensationsmethode mit der elektromotorischen Kraft der constanten Säule KZ verglichen werden. Im letzteren Falle ergab sich für dieselbe ein geringerer Werth, als im ersten, wo der polarisirende Strom während der Bestimmung durch das Voltameter floss. — Dies rührt indess nicht, wie Holtzmann annahm,

[1]) Petrina, Pogg. Ann. 64, p. 356, 1845*. — [2]) Holtzmann, Pogg. Ann. 29, p. 577, 1854*.

n einem im ersteren Falle zur Polarisation hinzukommenden Zersetzungs-derstand her, sondern nur davon, dass bei der Compensationsmethode Bestimmungen durch die Zeitdauer zwischen dem Auslösen der Verbin-ng des Voltameters mit der Säule und seiner Einfügung in den neuen eis etwas zu klein ausfielen. Ueberdies fand Beetz[1]) in einem anderen lle, wo bei der Umkehrung der Schliessung die Polarisation nicht so nell abnimmt, wie bei Wasserstoff und Sauerstoff, z. B. bei der Be-mmung der Polarisation von Platinplatten in Chlor- oder Bromwasser-ffsäure durch Wasserstoff und Chlor oder durch Brom, nach den ver-iedenen Methoden in beiden Fällen gleiche Resultate. Es war die

	Elektromotorische Kraft in der Gassäule	Nach der Ohm'schen Methode	Nach der Compensationsmethode
...u + Pt_{Cl}	27,99	28,83	26,15
...n	6,96	6,89	6,86

Zur Zersetzung wird also keine andere Kraft verbraucht, als die, elche sich in dem secundären Strome wiedergewinnen lässt.

Die Bestimmung der elektromotorischen Kraft der 731
olarisation kann auf ganz dieselbe Weise geschehen, wie die Be-immung der übrigen elektromotorischen Kräfte.

Man kann also nach der Angabe von Wheatstone eine Säule von er elektromotorischen Kraft E durch eine Tangentenbussole und einen ersetzungsapparat schliessen, in welchem der Strom eine Polarisation on der elektromotorischen Kraft p hervorruft und nach der Thl. I, §. 622 eschriebenen Methode die elektromotorische Kraft $E - p$ bestimmen; dann nach derselben Methode nach Ausschaltung des Zersetzungsappa-tes die elektromotorische Kraft E der Säule allein bestimmen. Die ifferenz beider Resultate giebt den Werth p.

Man kann auch in einem Zersetzungsapparate durch den Strom ner Säule eine Polarisation erzeugen und dann den Zersetzungsapparat urch eine Wippe von der Säule loslösen und in einen Stromkreis ein-igen, in welchen ein Galvanometer und ein Rheostat eingeschaltet ist. ei wiederholtem gleichmässigem Umlegen der Wippe zeigt das Galvano-eter einen constanten Ausschlag, aus dem man auf verschiedene Weise ie elektromotorische Kraft der Polarisation bestimmen kann; nämlich:

[1]) Beetz, Pogg. Ann. 94, p. 194, 1865*. Vergl. auch Buff, Ann. d. Chem. . Pharm. 94, p. 37, 1855*.

1) Man misst den Widerstand des Stromkreises des Polarisationsstromes direct und multiplicirt damit die aus der Ablenkung der Galvanometernadel berechnete Intensität des Stromes.

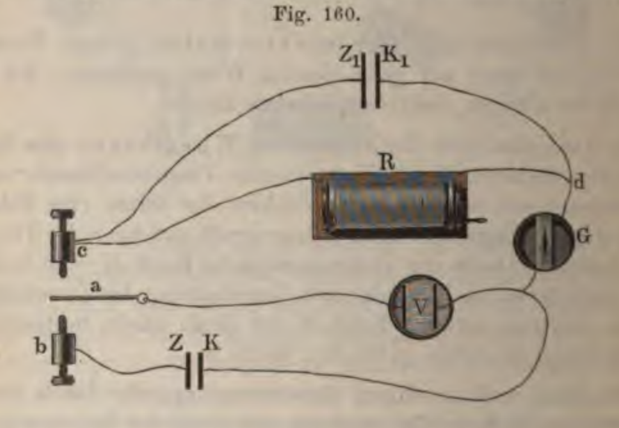
2) Man schaltet dieselben Drähte r und r_1 in den Stromkreis des Voltameters und in den einer constanten Säule ein. Die Vergleichung der Intensitäten gestattet die Vergleichung der elektromotorischen Kräfte nach der Ohm'schen Methode.

3) Man bringt durch zwei Einstellungen r und r_1 des Rheostaten die am Galvanometer beobachtete Intensität des Polarisationsstromes auf zwei bestimmte Werthe, auf welche man vorher auch die Intensität der Ströme einer constanten Säule durch Einschaltung von Rheostatenlängen ϱ und ϱ_1 gebracht hat. Nach der Wheatstone'schen Methode (Thl. I, §. 622) ergiebt sich dann die Polarisation p, wenn die elektromotorische Kraft der constanten Säule gleich E ist:

$$p = \frac{r_1 - r}{\varrho_1 - \varrho} E.$$

732 4) Man kann auch die Polarisation des Wasserzersetzungsapparates mit der elektromotorischen Kraft der primären Säule nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode vergleichen[1]). Man verbindet erst durch eine Wippe, z. B. die Siemens'sche selbstthätige Wippe oder

Fig. 160.



eine nach Poggendorff's Construction geformte Wippe, oder auch die Fig. 150, Seite 647, abgebildete Wippe, den Wasserzersetzungsapparat mit einer Säule, welche seine Elektroden polarisirt, und fügt ihn dann durch Umschlagen der Wippe in eine der Thl. I, §. 626 u. flgde. beschriebenen, zur Anwendung der Compensationsmethode geeigneten vor-

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. 61, p. 608, 1844*.

eigten Schliessungen ein. Die Siemens'sche Wippe eignet sich hierzu nz besonders, da sie sehr schnell und sehr gleichmässig die Umschalngen bewirkt.

Stellt z. B. in Fig. 160 a die Zunge der Siemens'schen Wippe r, V das Voltameter, ZK die polarisirende Säule, so wird, wenn die inge gegen die Schraube b schlägt, das Voltameter polarisirt. Man rbindet die Schraube c durch einen Draht mit dem Rheostaten R und iesen mit dem vom Voltameter kommenden Drahte Vd, in welchen an zugleich das Galvanometer G eingeschaltet hat. Der Punkt d und chraube c werden noch durch einen dritten Draht cd verbunden, in elchen die Normalsäule Z_1K_1 eingefügt ist. Stellt man den Rheostaten o, dass beim Anschlagen der Zunge a gegen c das Galvanometer G einen Ausschlag zeigt, so kann man die Polarisation p in dem Voltameter V nach den Thl. I, §. 626 gegebenen Formeln mit der elektromotorischen Kraft der constanten Säule Z_1K_1 vergleichen. — Die dort angegebenen Hülfsmittel, um den Widerstandsbestimmungen der verschiedenen Stromzweige zu entgehen, kann man auch hier benutzen. Sehr zweckmässig kann man zu diesen Messungen auch die Methode von E. du Bois-Reymond (Thl. I, §. 631) benutzen.

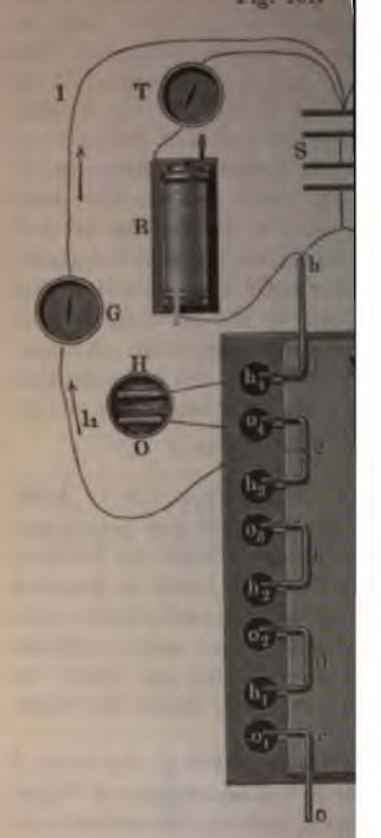
Bei Anwendung der Poggendorff'schen Wippe hat es keine 733
Schwierigkeit, die primäre polarisirende Säule so mit dem polarisirten Voltameter zu verbinden, dass die elektromotorische Kraft des letzteren mit der der ersteren selbst verglichen wird[1]), wobei indess zu beachten ist, dass die Säule selbst schon während des Polarisirens des Voltameters Veränderungen erleidet. Bei der Polarisation eines mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Voltameters muss man hierbei eine Säule von wenigstens zwei Grove'schen Elementen anwenden, damit die Polarisation im Maximum sich herstellen kann.

Man verbindet, Fig. 161 (a. f. S.), den positiven Pol P_2 der Säule S durch den Draht K mit dem Drahte P der §. 716 beschriebenen Wippe, ebenso den negativen Pol Z_1 mit dem Drahte Z, und schaltet zwischen die Löcher o_4h_4 das Voltameter HO ein. Zugleich verbindet man den positiven Pol P_2 durch Draht ll_1 mit einem Punkte des Bügels g und fügt in ihn das Galvanometer G ein. Den negativen Pol Z_1 verbindet man ferner noch mit dem Draht h, und h mit dem Pol P_2 durch einen Draht, in welchen man einen Rheostaten R einschaltet und auch ein strommessendes Instrument, z. B. eine Sinusbussole oder Tangentenbussole T einfügen kann. Liegt die Wippe ss nach rechts, so geht der Strom der Säule S nur in der Richtung $P_2KPo^4o_4OHh_4h^4ZZ_1$ durch das Voltameter und polarisirt die Platten O und H desselben resp. mit Sauerstoff und Wasserstoff. — Legt man aber die Wippe nach links, so sind drei Stromzweige neben einander gebildet:

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. 61, p. 609, 184

1) Der Zweig hih_4HOo_4
das polarisirte Voltameter ent
in der Richtung des Pfeiles in

Fig. 161.



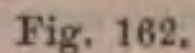
734 Die oben beschriebene M
schlagen der Wippe das polari
in den verzweigten Schliessun
Zeit die Polarisation sich ungle
mässig ausfallen. — Um diese
folgenden einfachen Apparat a

Einem kleinen Elektroma
befestigte Anker *c* gegenüberg
gegen die Platinplatte *c* drüc

[1]) Beetz, Pogg. Ann. 79, p.

Kreis des primären Stromes eingeschaltet, die Feder b und Platte c die Leitung zum Galvanometer G eingefügt.

Durch Verstellen des Elektromagnetes kann man bewirken, dass, nn beim Umschlagen der Wippe der Elektromagnet a aufhört, den An-


Fig. 162.



r c anzuziehen, gleichzeitig mit dem Eintauchen der den secundären trom schliessenden Drähte die Spitze d durch die Feder b nur einmal omentan gegen die Platte c angeschlagen wird. Auf diese Weise gehehen die Messungen stets unter gleichen Bedingungen und geben gut bereinstimmende Resultate.

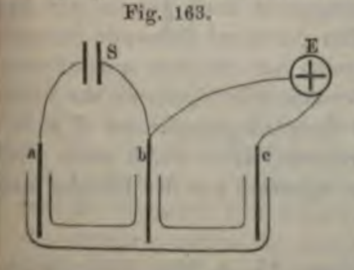
Eine andere sehr gute Methode von Beetz ist bereits Bd. I. §. 473 nmerk. beschrieben worden.

Auch indem man eine Zersetzungszelle abwechselnd durch ein Wippe 735
nit der elektrolysirenden Säule und mit einem Quadrantelektrometer verindet, kann man ihre elektromotorische Kraft bestimmen.

Der Hauptfehler bei den Bestimmungen der Polarisation durch die Vippe ist indess, dass man sie immer erst einige Zeit nach ihrer Erzeuung misst und deshalb etwas zu kleine Werthe erhält, und insofern t die Bestimmung nach der Ohm'schen oder Wheatstone'schen Iethode zweckmässiger, vorausgesetzt, dass die Polarisation sich dabei nit der Aenderung der Stromintensität im Schliessungskreise nicht änert. Letzteres muss also jedesmal berücksichtigt werden.

Mittelst einer von Fuchs[1]) angegebenen elektrostatischen Methode 736
ann man indess die Polarisation der Elektroden auch während des)urchganges des Stromes bestimmen.

Fig. 163.



Sind a und b, Fig. 163, die Elektroden, welche in die etwa in einer Glasröhre befindliche Flüssigkeit durch seitliche Tubuli eingesenkt sind, und taucht man hinter b noch eine dritte Elektrode c in die Röhre ein, so giebt, wenn man b und c im einen oder anderen Sinne mit einem Elektrometer E, resp. mit letzterem und der Erde verbindet, der

[1]) Fuchs, Pogg. Ann. **156**, p. 158; 1875*.

usschlag desselben die l
ıbei noch den Strom ei
usschlag entsprechend
ıan a, b und c in drei g
en und das die Elektro
las mit reiner Zinkvit
siehe weiter unten). —
trode c nicht an irgend
befindet, da sonst das
derselben und b ebenfall

Auch kann man de
risirenden Elektroden A
gleiche Elektroden A_3 u
Elektrometers die Span
$A_2 A_3$ u. s. f., so ergiebt
ser Werthe durch die Di
differenz s, welche dem
keit entspricht. Subtra
zwischen zweien im Abst
die Spannungsdifferenz a
sl, so erhält man die e
des Durchganges des St

738 Will man ausser d
apparat durch den hindu
stand bestimmen, so kan
angegebenen Methode b
Der Strom einer c
Draht der Tangentenbus
theilt er sich und durc
und ml eines Differenti
tung. Der durch np flies
Z geführt, in welchem
stand bestimmen will.
rat, Thl. I, Fig. 174, S.
geht durch den Rheostat
D. Von da führt ein Dra
Man schiebt die E
einander oder verbinde
Draht, so dass die Flüs

[1]) Guglielmo, Riv
p. 295*. — [2]) Branly, C
nach Wild, Züricher Vie

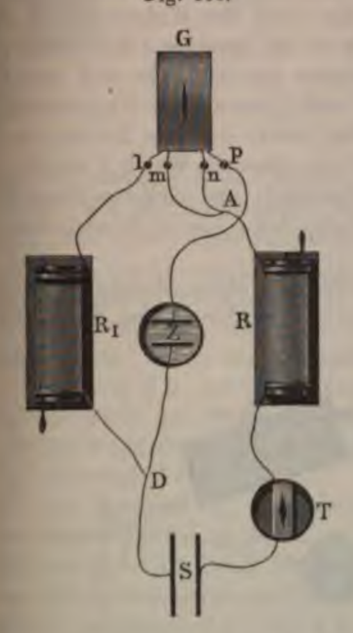
altet ist. Man stellt den Rheostaten R_1 so ein, dass das Galvanometer keinen Ausschlag zeigt. Dann ist der Widerstand in dem Zweige pD gleich dem im Zweige $AmlR_1D$. Dies sei die Nullstellung des eostaten.

Rückt man nun die Elektroden des Apparates Z um ein Bestimmtes einander oder entfernt den sie verbindenden dicken Draht, so wird den Zweig $AnpD$ eingeführt:

1) die elektromotorische Kraft der Polarisation in $Z = p$,
2) der Widerstand der Flüssigkeit in Z . . . . . . $= W$,
3) der Uebergangswiderstand in Z . . . . $= w$.

Um die Gleichheit der Stromintensität in den Zweigen $AnpZD$ d $AmlR_1D$ herzustellen, muss man durch den Rheostaten R_1 in den zteren Kreis eine Drahtlänge vom Werthe r einführen.

Fig. 164.



Es sei nach dieser Einschaltung die Intensität des Hauptstromes im Zweige $DSTRA$, welche man an der Tangentenbussole T abliest $= I$, die Intensität in den beiden Zweigen $AmlR_1D$ und $AnpZD = i_r = i_z$, der Widerstand der Zweige $AmlR_1D$ und $AnpD$ vor der Einführung der Flüssigkeit des Apparates Z $= w_r = w_z$, dann ist

$$I = i_r + i_z = 2i_z \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

Ferner ist im Kreise $AnpZDR_1lmA$ nach den Kirchhoff'schen Formeln:

$$i_r(w_r + r) - i_z(w_z + W + w) = p \,.\, 2)$$

oder in Folge der Gleichheiten $i_r = i_z$ und $w_r = w_z$ nach 1) und 2):

$$r - \frac{2p}{I} = W + w \quad . \quad . \quad 3)$$

Man bringt jetzt die Platten des Zersetzungsapparatesauf den n fachen bstand. Dadurch wird W zu nW. Man ändert die Einstellung des heostaten R_1, bis die Nadel des Galvanometers G wieder auf Null ommt. Die jetzt eingeschaltete Drahtlänge sei r_n. — Ferner bringt man durch Veränderung des im Hauptstrom befindlichen Rheostaten R dan, dass die Intensität I in demselben, also auch die Intensitäten i_r und in den Zweigen, mithin die daselbst stattfindende Polarisation und der ebergangswiderstand dieselben sind, wie vorher. Man hat dann analog r Gleichung 3):

$$r_n - \frac{2p}{I} = nW + w \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

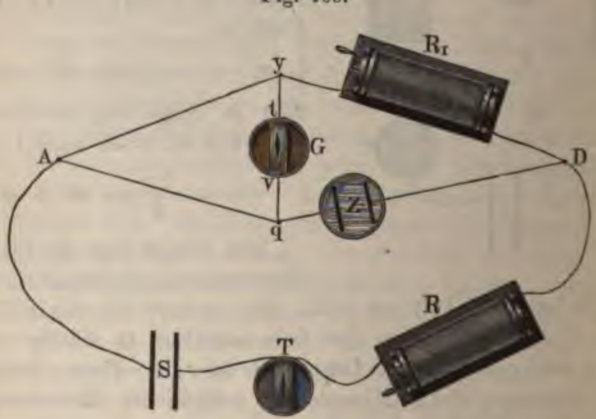
und in Folge der Gleichungen 3) und 4):

$$W = \frac{r_n - r}{n - 1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5)$$

739 Statt des Differentialgalvanometers kann man nach Wild's Vorschlag auch ein einfaches Galvanometer nehmen, dessen Drahtenden v und t man direct mit zwei gleich weit von A entfernten Punkten q und y der beiden Stromzweige AZD und AR_1D verbindet. Die Anordnung der Apparate, welche sich in dieser Art wie in Fig. 165 darstellt, ist dann ganz entsprechend der Wheatstone'schen Drahtcombination. Stellt man wieder die Platten des Zersetzunsapparates Z direct an einander, und stellt Rheostat R_1 so ein, dass das Galvanometer G keinen Ausschlag giebt, so ist, da die Längen $Ay = Aq$, auch der Widerstand w_r des Zweiges yR_1D gleich dem Widerstande w_z des Zweiges qZD. Entfernt man die Platten von Z um ein Bestimmtes von einander und nachher um das $n$fache dieser Entfernung, und stellt jedesmal den Rheostaten R_1, bis die Nadel des Galvanometers auf Null steht, und den Rheostaten R, bis die Intensität in Zweige $ASTRD$ den gleichen Werth I erhält, so kommt man bei Betrachtung der Widerstände und elektromotorischen Kräfte im Kreise yqD unter Beibehaltung der früheren Bezeichnungen auf dieselben Formeln, wie oben.

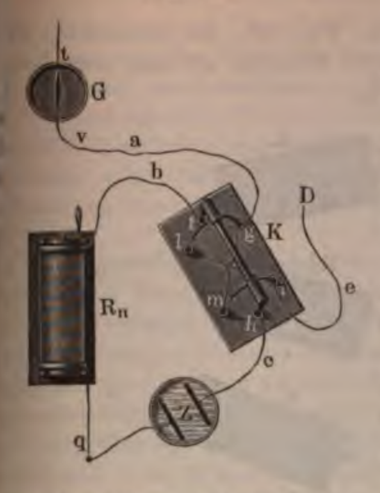
Nach der Bestimmung von W durch das Differentialgalvanometer oder die Drahtcombination schlägt man durch eine Wippe die Verbindung so um, dass jetzt der Zersetzungsapparat in den Zweig qy der Wheatstone'schen Drahtcombination Fig. 165 übergeführt wird, und zugleich ein Rheostat R_{11} in den Zweig qD eintritt.

Fig. 165.



Um die Apparate in dieser neuen Art anzuordnen, bedarf man bei 740
wendung des Differentialgalvanometers zu der Bestimmung von W noch einer besonders construirten Wippe.

Fig. 166.



Bei Benutzung der Wheatstone'schen Drahtcombination bedarf man derselben nicht. Man kann dann einen gewöhnlichen Pohl'schen Gyrotropen verwenden. — Man schaltet zweckmässig gleich von vorn herein den Rheostaten R_{II} in den Zweig qy ein, Fig. 166. Die vorher gemachten Bestimmungen ändern sich hierdurch in keiner Weise, da der Widerstand des Zweiges qy auf dieselben ohne Einfluss ist. Der Draht vq ist bei a, b, der Draht qD bei c, e unterbrochen. Die Enden a, b, c, e stehen mit den Quecksilbernäpfen f, g und h, i des Pohl'chen Gyrotropen K in Verbindung, dessen Bügel sich in den Löchern und h hin und her bewegen lässt. Liegt der Bügel wie in der Zeichung, dass durch denselben die Löcher fg und hi verbunden sind, so bendet sich der Rheostat R_{II} in der Leitung $qR_{II}bfgav$, also in der Brücke y, der Zersetzungsapparat Z in dem Kreise $qZchieD$.

Wird der Bügel umgelegt, dass die Löcher l und f, m und h verunden sind, so ist der Rheostat R_{II} durch b, f, den Draht li und eD den Zweig qD, der Zersetzungsapparat Z aber durch c, h, m, Draht g und av in die Brücke $qavGy$ eingeführt.

Die Verbindung der Apparate ist jetzt so, wie sie schematisch in ig. 165 abgebildet ist.

Der Rheostat R_{II} wird so eingestellt, dass das Galvanometer in er Brücke yq keinen Strom anzeigt. Man liest die Intensität I_1 des auptzweiges $ASTRD$ an der Tangentenbussole T ab. Dann kann an die elektromotorische Kraft p der Polarisation in Z durch die Widerände der Zweige Ay, Aq, yD, qD und die Intensität I_1 ausdrücken.

Sind die Widerstände der Zweige Aq, qD, Ay, yD gleich w_1, w_2, w_3 nd w_4, so ist nach Thl. I, §. 637 die elektromotorische Kraft:

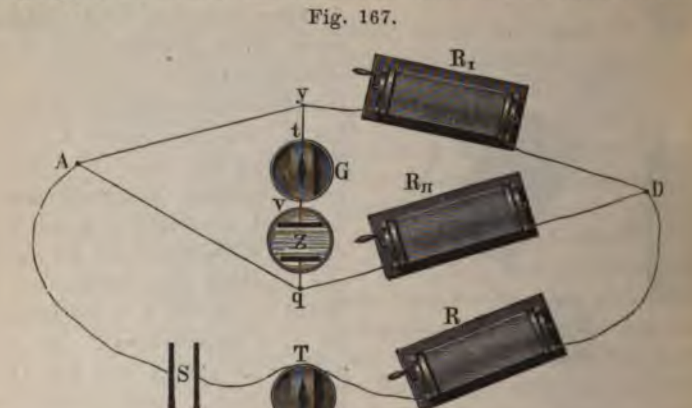
$$p = I_1 \frac{w_2 w_3 - w_1 w_4}{w_1 + w_2 + w_3 + w_4} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6)$$

Da die Polarisation p im Apparat Z sich mit der Zeit ändert, so hut man gut, vor dem Umschlagen des Gyrotropen, der denselben in ie Brücke yq überführt, den vorher in letzterer befindlichen Rheostaten R_{II} so einzustellen, dass beim Umschlagen die Nadel des Galvanometers

G auf Null stehen bleibt, und man nicht erst nach dem Umschlagen die Einstellung des Rheostaten R_{II} vorzunehmen hat. Man erreicht den angegebenen Zweck leicht durch wiederholtes Probiren und öfteres Umwenden des Gyrotropen.

Ersetzt man in der Combination, Fig. 167, den polarisirten Zersetzungsapparat Z durch ein constantes Element, so kann man dessen

Fig. 167.



elektromotorische Kraft E_2 bei Einstellung der Nadel des Galvanometers G auf Null durch Drehen des Rheostaten R_{II}, ebenso durch die Intensität I_2 des Stromes im Zweige $ASTRD$ und die Widerstände der vier Zweigströme in Ay, yD, Dq, qA ausdrücken, wie die elektromotorische Kraft p der Polarisation im Zersetzungsapparate. Auf diese Weise ist dann auch letztere mit der elektromotorischen Kraft E_2 des constanten Elementes verglichen.

Führt man den so gefundenen Werth p und den Werth W aus Gleichung 5) in die Gleichung 3) ein, so sind in derselben alle Werthe ausser dem Uebergangswiderstande gegeben, und man kann letzteren in Widerstandseinheiten ausdrücken.

b. Abhängigkeit von der Stromesdichtigkeit, von der Natur der Gase, der Elektroden und der Elektrolyte.

741 Schon durch Ströme von sehr geringer Dichtigkeit, resp. durch sehr kleine Potentialdifferenzen können Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure polarisirt werden.

Man setzt z. B. auf eine unten geschlossene, mit verdünnter Schwefelsäure zum Theil gefüllte Glasröhre einen Kautschukkork auf, durch welchen zwei unterhalb mit 8 cm langen, 2 cm breiten sorgfältigst gereinigten Platinplatten verlöthete Platindrähte hindurchgehen. Man erwärmt

e Röhre, kocht die Säure mehrere Stunden lang aus und leitet dann einen rch Abzweigung (vgl. Thl. I, §. 631 Anm.) erhaltenen sehr schwachen rom eine Minute durch die Elektroden. Bei Verbindung derselben mit em Galvanometer erhält man schon bei einem Strom, dessen elektro-otorische Kraft nur $^1/_{8000}\, D$ ist, eine Ablenkung[1]).

Ganz derselbe Werth ergiebt sich bei lufthaltigem Wasser, indess rschwindet, wie vorauszusehen, in diesem die Polarisation schneller.

Fliesst das saure Wasser in einer Glasröhre langsam an den Elektro-en vorbei, so ändert sich die Polarisation nicht, wohl aber bei schnellem liessen, wenn dabei die Elektroden nicht durch Zeughüllen vor dem bwaschen durch die Flüssigkeit geschützt sind[1]).

Die Aenderungen, welche hierbei die Elektroden schon durch die 742
hwächsten Ströme erfahren, kann man auch auf andere Weise zeigen.

Man schmilzt nach Bartoli[2]) in das eine Ende einer mit Salpeter-ure, Kalilauge, Wasser sorgfältig gereinigten U förmigen und beider-its fein ausgezogenen dünnen Glasröhre einen etwa 7 bis 8 mm hinein-genden Platindraht von weniger als 0,1 mm Dicke ein, hängt das Rohr dem Draht in einen ebenso gereinigten, mit verdünnter Schwefelsäure füllten Kolben, in welchen ein bis auf sein etwas längeres Ende in eine asröhre eingeschmolzener dickerer Platindraht hineinragt. Durch wieder-lltes Sieden und Abkühlen der Säure entfernt man alle Luft aus der lasröhre und erhält den Apparat fast auf der Siedetemperatur. Leitet an dann einen äusserst schwachen Strom, die Entladung einer Leyde-r Flasche, den Strom eines Daniell'schen Elementes oder eines Ele-entes Cadmium und Zink in den Lösungen ihrer Sulfate (welcher also ne elektromotorische Kraft kleiner als 1,438 D hat und eigentlich für ch Wasser nicht zersetzen sollte, siehe das Cap. Theorie der Elektrolyse) rch die Platindrähte, wobei der dünnere in der Röhre als negative lektrode dient, so siedet die Flüssigkeit sofort an demselben und Dämpfe eigen aus der Oeffnung der ihn umgebenden Glasröhre auf.

Für weniger genaue Versuche kann man den bis auf sein Ende mit 743
ner Glasröhre umgebenen dünneren Draht auch direct in die Säure im olben einsenken.

Am positiven Pol tritt das Sieden erst bei stärkeren Strömen ein. uch in wässerigem Alkohol zeigt es sich. In Wasser erscheint es bei n so niedrigerer Temperatur unter dem Siedepunkt, je stärker der rom ist.

Bei stärkeren Strömen kann diese Wirkung sehr bedeutend sein. erbindet man einen Platintiegel, in welchem Wasser siedet, mit dem

---

1) J. Fleming, Phil. Mag. [5] 1, p. 142, 1876*. — 2) Bartoli, N. Cimento] 1, p. 133, 1877*; Beibl. 1, p. 423*, auch Bartoli und Poloni, N. Cimento], 5, p. 292, 1871*; Rivista, scient. industr. Mai 1878; Beibl. 2, p. 566*.

negativen Pol einer Säule und senkt sofort nach der Entfernung der Lampe den mit dem positiven Pol verbundenen Platindraht ein, so explodirt das Wasser in Folge von Dampfbildung.

Ein Strom, welcher an zwei Platinelektroden schon beiderseits das Sieden erzeugt, bringt es bei Eisenelektroden nur an der negativen hervor. — Senkt man zwei Elektroden von Platin und amalgamirtem Zink in kochende verdünnte Säure, so entweicht nur an der Platinelektrode Gas; keines am Zink; ein Beweis, dass das Sieden in der That von einer Aenderung der Adhäsion durch die durch den Strom abgeschiedenen Gase bedingt ist.

744 Nach diesen Versuchen ist namentlich durch den Wasserstoff die Adhäsion an das Platin stark vermindert. Man kann dies noch in anderer Weise zeigen [1]).

Leitet man einen Strom von vier Daniell'schen oder zwei Bunsen'schen Elementen mittelst eines Platinblechs als negative, eines dünnen Wollaston'schen Platindrahtes als positive Elektrode durch reine concentrirte Schwefelsäure in einem Reagirglas, so erscheinen an dem Blech keine Blasen, da daselbst der Wasserstoff zur Reduction der Schwefelsäure dient, an dem Draht aber kleine fest adhärirende Blasen von Sauerstoff. Verbindet man die Elektroden direct mit einander oder leitet einen entgegengesetzt gerichteten Strom von nur einem Daniell'schen Element durch sie hindurch, so entweichen die Blasen. Dient der Draht als negative Elektrode, so entwickeln sich an ihm reichlich kleine Wasserstoffblasen. Der Versuch gelingt auch mit Glycerin, dem etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wird, nicht mit Wasser oder schwefelsaurem Wasser.

Leitet man analog durch concentrirte Schwefelsäure mittelst zweier platinirter Glasplatten als Elektroden einen Strom von drei kleinen Daniell'schen Elementen, so entwickelt sich an der positiven Elektrode nach einiger Zeit kaum noch Gas. Werden aber die Elektroden direct mit einander verbunden, so zeigt sich an der vorher positiven Elektrode eine kurz dauernde Gasentwickelung.

Da bei der directen Verbindung der Platten ein Polarisationsstrom zwischen ihnen auftritt, welcher an der vorher positiven Elektrode Wasserstoff entwickelt, so kann letzterer die beobachtete Verminderung der Adhäsion bewirken.

745 Werden in einen Kreis, der einen der beschriebenen Apparate enthält, Widerstände von 0 bis 400 000 Q.-E. und ein Galvanometer eingefügt, so gilt noch in den ersten Momenten für sehr schwache Ströme das Ohm'sche Gesetz. Verschwinden die übrigen Widerstände gegen den des Voltameters, so sind die ersten Ausschläge für schwache elektro-

---

[1]) Bartoli, N. Cimento [3] 6, p. 153 bis 156, 1880*; Beibl. 4, p. 140*.

torische Kräfte den letzteren proportional, die Polarisation also eben-
ls. Bei stärkeren Strömen wachsen die Ausschläge schneller, indem
Polarisation sich langsam einem Maximum nähert[1]) (s. w. u.).

Auch beim Zählen der Wasserstoffblasen an dem negativen Draht
ter Anwendung einer starken Vergrösserung und Vergleichung ihrer
hl mit der Ablenkung einer gleichzeitig in den Stromkreis eingefügten
iegelbussole ergiebt sich eine annähernde Proportionalität. Bei An-
endung einer Kette von der elektromotorischen Kraft 1,21 ist der in
ner Glocke aufgefangene Wasserstoff annähernd äquivalent der abge-
hiedenen Silbermenge in einem gleichzeitig eingeschalteten Silber-
ltameter[2]).

Das Anwachsen der Polarisation bei zunehmend grösseren Potential- 746
fferenzen an den Elektroden resp. stärkeren Strömen ist schon von Lenz[3])
chgewiesen worden. Berechnete er aus seinen §. 727 angeführten
rsuchen den Werth $w + p/J$ resp., wenn $w = 0$ ist, den Werth der
larisation p bei Anwendung verschiedener Stromintensitäten J, so fand
für Platinplatten von 45,5 Quadratlinien Oberfläche in Schwefelsäure
n 1,05 specif. Gew.

J	5,01	15,35	26,71
p	14,84	17,59	20,14

obei ein Strom von der Intensität Eins in einer Minute 0,686 ccm Knall-
s aus verdünnter Säure entwickelte.

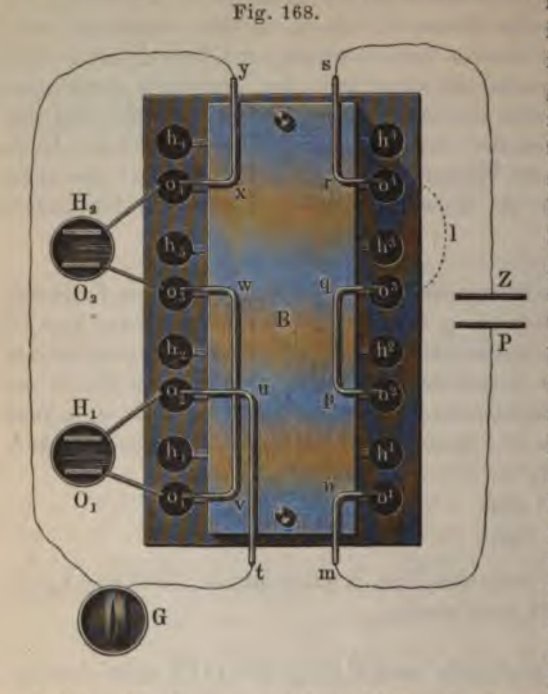
Dasselbe Resultat lässt sich nach Poggendorff[4]) sehr deutlich 747
lgendermaassen zeigen.

Man ersetzt das auf dem Brett A der in §. 716 beschriebenen Pog-
endorff'schen Wippe hin und her bewegliche Klötzchen durch ein
deres B, Fig. 168 (a. f. S.), auf welchem einerseits die Drähte mn, pq, rs
festigt sind, deren Enden beim Umschlagen des Klötzchens nach rechts
die Löcher $o^1 o^2 o^3 o^4$ eintauchen; andererseits die Drähte tu, vw, xy,
ren Enden in die Löcher $o_1 o_2 o_3 o_4$ eintauchen können, wenn das Klötz-
en B nach links umgelegt wird. Mit s und m werden die Pole der
ule ZP, mit o_1 und o_2 die Platinplatten des Voltameters $O_1 H_1$, mit o_3
d o_4 die Platinplatten des Voltameters $O_2 H_2$ verbunden. Die Drähte
y und ut sind mit dem Galvanometer G in Verbindung. — Liegt die
ippe nach rechts, so geht der positive Strom der Säule von P nach
, n, o^1, o_1, durch Voltameter $O_1 H_1$, wo sich Platte O_1 mit Sauerstoff,
$_1$ mit Wasserstoff ladet, dann über o_2 und o^2 durch pq, o^3 und o_3 nach
oltameter $O_2 H_2$, in welchem sich wiederum auf O_2 Sauerstoff, auf H_2
asserstoff abscheidet; dann über o_4, o^4 und Draht rs nach Z zur

1) Bartoli, Rivista scient. industr. Mai 1878*. — 2) Bartoli, Rivista l. c. —
Lenz, Pogg. Ann. 59, p. 200, 407, 1843*. — 4) Poggendorff, Pogg. Ann.
, p. 614, 1844*.

Säule zurück. Wird die Wippe nach links umgelegt, so sind jetzt die Voltameter durch die Leitung: $G t u o_2$, $H_1 O_1$, $o_1 v w o_3$, $O_2 H_2$, $o_4 z y G$ mit dem Galvanometer in Verbindung, und zwar in entgegengesetzter Lage; so dass die durch ihre Polarisation erzeugten Ströme sich gerade aufheben müssten, da beide durch denselben Strom polarisirt worden sind. Gewöhnlich überwiegt indess in Folge der besonderen Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden die Polarisation des einen, z. B. $O_2 H_2$. Bringt man jetzt zwischen o^3 und o^4 einen Draht l an, so bildet dieser bei der Lage der Wippe nach rechts eine Nebenschliessung für den durch das Voltameter $O_2 H_2$ fliessenden Strom, die Intensität des polarisirenden Stromes ist jetzt kleiner in demselben als in $O_1 H_1$. Legt man wieder die Wippe nach links, so zeigt der Ausschlag des Galvanometers an, dass das durch den Strom von stärkerer Intensität polarisirte Voltameter $H_1 O_1$ auch eine grössere Polarisation besitzt als $H_2 O_2$.

Fig. 168.



Dieses Resultat zeigt sich noch in einer anderen Art. Man ladet durch die §. 716 beschriebene Wippe 3 bis 4 Voltameter, indem sie neben einander in den Schliessungskreis eines Daniell'schen Elementes eingefügt werden. — Man verbindet hierbei noch die Drähte P und O der Wippe direct mit einander, Draht Z und H aber durch den Draht eines Galvanometers. Schlägt man nach kurzer Zeit der Schliessung die Wippe um, so sind in dem neuen Schliessungskreise das Galvanometer, die 3 bis 4 Voltameter hinter einander, und auch das Daniell'sche Element eingeschlossen, und zwar in der Art, dass der Strom des Elementes sich von dem der Voltameter subtrahirt.

Der Ausschlag der Nadel des Galvanometers weist dann ein Ueberwiegen des Polarisationsstromes über den des Daniell'schen Elementes nach. — Wird aber das Umschlagen der Wippe erst nach einiger Zeit vorgenommen, so hat sich die Intensität des polarisirenden Stromes durch die vermöge der Polarisation selbst bewirkte Verminderung der elektro-

orischen Kraft im Schliessungskreise geschwächt, und beim Umlegen Wippe zeigt sich ein Ueberwiegen des Stromes des Daniell'schen nentes.

Wegen dieser Abhängigkeit der Polarisation von der Stromintensität icht in einem Schliessungskreise die etwa entstehende Polarisation den ganzen Werth der elektromotorischen Kraft der polarisirenden le und kann selbstverständlich letztere in keiner Weise übertreffen.

Auch von der Grösse der Elektroden ist die Polarisation hängig. Sie wächst bei gleichbleibender Stromintensität mit Verinerung derselben bis zu einem Maximum. 748

Lenz fand z. B. die Polarisation von Platinplatten, welche mit verieden grossen Flächen f (in Quadratlinien) in verdünnte Schwefelure getaucht waren, die Polarisation p:

f	5,59	16,63	27,57	45,5	136,5	2063,0
p	24,01	17,84	16,41	16,97	14,09	14,55

Dasselbe Resultat lässt sich auch mittelst der im vorigen Paragraph schriebenen Einrichtung der Poggendorff'schen Wippe sehr einch zeigen, wenn man an Stelle der Voltameter O_1H_1 und O_2H_2 zwei oltameter mit verschieden grossen Elektroden benutzt. Lässt man st einen Strom durch beide Voltameter hinter einander hindurchgehen, dem man die Wippe nach rechts legt, und verbindet sie dann durch mschlagen der Wippe nach links mit einem Galvanometer, so dass ihre olarisationsströme sich subtrahiren, so zeigt der Ausschlag des Galvanoeters ein Ueberwiegen der Polarisation des Voltameters mit kleineren lektroden.

Combinirt man die §. 746 und §. 748 erhaltenen Resultate, so folgt ieraus, dass die Polarisation mit der Dichtigkeit des sie eraugenden Stromes bis zu einem Maximum zunimmt.

Leitet man Ströme von zunehmender Intensität nach einander durch n Voltameter, so erlangt die Polarisation nur sehr langsam den jeder tensität entsprechenden Maximalwerth (s. w. u.); während umgekehrt i Abnahme der Intensität der durch das Voltameter geleiteten Ströme ld der jeder Intensität zukommende Werth der Polarisation erreicht ird. Um daher die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromstärke nabhängig von der Zeit zu bestimmen ist es zweckmässig, das letzt erähnte Verfahren zu wählen. — Genauere messende Versuche hierüber nd von Poggendorff[1]) angestellt. Er bestimmte nach der Ohm'schen ethode unter Einschaltung einer Sinusbussole und zweier verschiedener Widerstände die elektromotorische Kraft E einer Batterie von zwei rove'schen Elementen, und ebenso die elektromotorische Kraft $E-p$, 749

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. 67, p. 531, 1864*.

als in den Schliessungskreis ein aus zwei, je $2^1/_2$ Zoll tief in verdünnte Schwefelsäure eintauchenden Platinplatten bestehendes Voltameter eingeschaltet war. Hierbei wurde die Stromstärke sehr gross genommen, so dass bei Einschaltung der zwei Widerstände die Polarisation constant auf ihrem Maximum blieb. Nachher wurde bei Einschaltung grösserer Widerstände die Stromintensität gemessen, und nach Bestimmung der unveränderlichen Widerstände hieraus der Werth $E - p$ und p berechnet. So ergab sich z. B.:

E =	46,69						
i =	12,79	10,80	7,61	4,83	2,82	1,55	0,80
p =	28,18	28,19	27,92	27,53	27,03	26,53	25,41
p (ber.)	28,36	28,34	28,28	28,02	27,36	26,32	25,40

Als Einheit der Stromstärke i ist die Intensität des Stromes genommen, der in einer Minute 1 ccm Knallgas im Voltameter entwickelt. Die berechneten Werthe entsprechen der von Crova[1]) aufgestellten Formel:

$$p = 28,36 - 4,56 . e^{-0,146\, I},$$

in welcher die Stromintensität I auf eine Einheit der Stromstärke bezogen ist, durch welche in einer Stunde 9 mg Wasser zersetzt werden. Um die oben gegebenen Werthe i auf letztere Einheit zu reduciren, müssen sie mit 3,7 multiplicirt werden.

750 Dieselbe Zunahme der Polarisation bis zu einem Maximum ist von Crova (l. c.) beobachtet worden, indem er zuerst den Strom einer Säule von 3 bis 4 Daniell'schen oder 3 Grove'schen Elementen durch ein Voltameter und eine Sinusbussole leitete und sodann das Voltameter durch einen Draht von einem solchen Widerstande ersetzte, dass die Stromintensität die gleiche wurde, wie vorher. Ist der unveränderliche Widerstand der Säule R, ihre elektromotorische Kraft E, ist der Widerstand des Voltameters ϱ und die Polarisation p, so ist hiernach:

$$\frac{E}{R + r} = \frac{E - p}{R + \varrho}, \text{ also: } p = E\,\frac{r - \varrho}{R + r}.$$

Der Werth R konnte bestimmt werden, indem in den Stromkreis der Kette verschiedene (in Siemens'schen Einheiten gemessene) Widerstände r eingefügt und die Intensitäten gemessen wurden; der Werth ϱ wurde bestimmt, indem die Elektroden des Voltameters, welche die Form von flachen Platinspiralen hatten und sich in möglichst calibrischen, in die Säure eingesetzten verticalen Glasröhren bewegten, entweder ganz an einander gebracht oder auf verschiedene Höhen in den Glasröhren gehoben wurden, und jedesmal durch Einschaltung von Widerständen die Stromintensität auf den früheren Werth gebracht wurde.

---

1) Crova, Ann. de Chem. et de Phys. [3] 68, p. 413, 1863*.

etzt man die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes r, Kupfervitriol, Kochsalzlösung, amalgamirtes Zink gleich D (die rove'schen gleich $1{,}78\,D$), so ist nach drei Versuchsreihen die sation wiederum durch die Formel:

$$p = (A - Be^{-aI})D$$

stellen, wo A im Mittel gleich 2,56 ist, B zwischen 0,24 und 0,49 t. Der Werth α schwankt zwischen 2,01 und 31,85.

Die Polarisation steigt also von einem bestimmten Werthe $A - B$ zu einem Maximum nach dem Gesetz einer logarithmischen Curve, ies auch aus Poggendorff's Versuchen hervorgeht. Das Mini- der Polarisation ergiebt sich für $I = 0$ zu etwa $2{,}2\,D$. Bei zu- nder elektromotorischer Kraft der den polarisirenden Strom lie- n Säule ist die Polarisation immer der elektromotorischen Kraft äule gleich, und im Schliessungskreise tritt kein Strom auf, bis e etwa den Werth $2{,}2\,D$ erhält. Wird dann die elektromotorische noch verstärkt, so entsteht ein Strom, mit dessen Intensität die sation ziemlich schnell bis zu dem Maximum $p = 2{,}56\,D$ für ∞ ansteigt.

Analoge Resultate hat Crova erhalten, als er durch ein Zahnrad- n das Voltameter abwechselnd in den eine Sinusbussole enthalten- chliessungskreis der polarisirenden Säule einschaltete und dann mit zweiten strommessenden Sinusbussole verband.

Da die Grösse der elektromotorischen Kraft nicht von der Oberfläche 751
Erregerplatten abhängt, bei der Polarisation also nur von der igkeit ihrer Belegung mit den Producten der Elektrolyse, so muss on Crova aufgestellte Gesetz auch die directe Abhängigkeit Polarisation von der Stromesdichtigkeit, d. h. von der er Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes hgehenden Elektricitätsmenge ausdrücken.

Werden verschiedene Elektricitätsmengen durch den Zersetzungs- at in so kurzer Zeit geleitet, dass während derselben die ent- nde Polarisation sich durch Auflösung der Gase in dem umgebenden m, Diffusion in das Innere der Elektroden u. s. f. nicht merklich ndert, so muss selbstverständlich dasselbe Gesetz auch die Grösse olarisation im Verhältniss zu jener Elektricitätsmenge angeben.

Dies ist auch noch von Bartoli[1]) bewiesen worden. Durch einen 752
abgeänderten Interruptor von Felici[2]) wurde ein Strom eine be- nte Zeit geschlossen, welche durch eine Stimmgabel auf einem mit Interruptor verbundenen geschwärzten Cylinder verzeichnet wird. bgezweigter Theil des Stromes ging durch eine Spiegelbussole und ein

Bartoli, N. Cimento 7, p. 234, 1880*; Beibl. 4, p. 794*. — [2]) Felici, mento [2] 12, p. 115, 1874*, siehe im Capitel Induction.

eter. Die elektromo
ndem das polarisirte
eingelegten Argentan
e eine sehr kurze
s mit einem Spiegelga
wurde gleichzeitig mi
gedreht. In dem Schlie
at mit Zinkvitriollösung
ehr) eingeschaltet, so d
den und die elektromot
usschlag proportional
chen Kräften von 3 —
nem geschlossenen Krei
on wurde stets mit der
rde durch 1 bis 40 Danie
mente erzeugt. Als Voltam
geschliffenem Glasstöpsel. In
Glasrohr und zwei Platindräh
Platten von Platin u. s. f. ang

3 **Die elektromotorische Kr**
wie zu erwarten, bei sehr ku
gleicher durch das Voltamete
unabhängig von der elektromo
und der (kurzen) Zeit der Str
Mengen der Ionen die gleiche

Setzt man die Quantität
die Oberfläche der Elektroden
Polarisation

$$p =$$

bei Platinplatten in verdünnte

s	=	2600	10(
A	=	1,95	2,0
α	=	8,450	8,3

Die Werthe A des Maxim
denen anderer Beobachter und
Polarisation nur von der Stro
Grunde hat selbstverständlich
der Elektroden keinen Einfluss

Die Werthe A und α sind
Palladium, mit Graphit überzo
oder Stearin die gleichen; bei
woraus vielleicht zu folgern i

nden Oberflächen viel (200 mal) grösser sind, als bei den massi-
Ietallen.
Für verschiedene Lösungen ist:

H_2SO_4 verd.	H_2SO_4 conc.	NH_3 in H_2O	HCl (sp. Gew. 1,194)	HBr (sp. Gew. 1,433)	HJ (sp. Gew. 1,67)
2,00	2,50	1,97	1,30	0,942	0,578
8,33	6,64	8,37	12,90	17,10	26,40
16,66	16,60	16,49	16,77	16,11	15,26

n möglichst luftfreiem und in mit Luft gesättigtem Wasser hat A öllig den gleichen Werth, ebenso α.

Bei verschiedenen Temperaturen t ist für Platinelektroden in concen- Schwefelsäure:

t =	5°	122°	200°	250°
A	2,5	1,667	1,111	1,009
α	6,64	9,77	15,10	15,90
$A\alpha$	16,6	16,29	16,78	16,04

Die Constanz der Werthe $A\alpha$ bei gleichbleibendem s zeigt, dass ıwachs der Polarisation dp/dq von der Natur der Flüssigkeit un-gig ist.

Bei der Messung der Polarisation der einzelnen Elektroden in den nten Lösungen ergiebt sich nach Bartoli, dass die Polarisation der ren Elektrode der desselben Metalls gleich ist, wenn sie als negative ode verwendet wird, so lange die Polarisation vom Maximum ent-ist[1]). In der Nähe des Maximums ist für Lösungen von HBr und ie Polarisation der negativen Elektrode etwas grösser; bei Was-id HCl ist sie für beide Elektroden gleich; bei bromhaltigem ınd jodhaltigem HJ ist selbstverständlich die der positiven Elek-viel grösser, ebenso verschwindet bei Kupfer- und Silberelektro-

Dass die Polarisation, wie die erwähnte Formel ergiebt, eine continuir-'unction der durch den Zersetzungsapparat geleiteten Elektricitätsmengen l event. bei kleiner Elektricitätsmenge für dasselbe Metall, mag es als e oder negative Elektrode dienen, in gewissen Fällen gleich ist, ist auch von Blondlot (Compt. rend. 89, p. 148, 1879*; Beibl. 3, p. 806*) darge-orden, indem er den Strom durch einen Fallapparat verschieden lange Zeit einen ein Voltameter und ein Galvanometer enthaltenden Schliessungs-eitete (s. w. u.). Nach Koch (Wied. Ann. 8, p. 97, 1879*) soll dagegen larisation einer Platinelektrode in schwach saurem Wasser durch Sauer-ei schwachen Strömen, welche keine sichtbare Zersetzung hervorrufen, sein, als durch Wasserstoff, während beim Maximum der Polarisation das ehrte Verhalten einträte.

den in verdünnter Schwefelsäure die Polarisation durch Sauerstoff fast ganz u. s. f.

Bei zwei verschieden grossen Elektroden lässt sich die gesammte Polarisation durch die Formel:

$$p = \frac{B}{2}\left(1 - 10^{-\beta\frac{q}{s}}\right) + \frac{B'}{2}\left(1 - 10^{-\beta'\frac{q}{s'}}\right)$$

darstellen, so dass also, wenn die eine Elektrode sehr gross wird, die Aenderungen der Polarisation wesentlich von der anderen abhängen. In dieser Formel kann in vielen Fällen $B = B'$, $\beta = \beta'$ gesetzt werden.

754 Die aus den Versuchen von Crova hervorgehende Gleichheit der elektromotorischen Kraft der Polarisation mit der der polarisirenden Kette, bis letztere einen bestimmten Werth erreicht hat, ist auch von F. Exner [1]) bestätigt worden. Die elektromotorische Kraft eines Theiles einer 80 paarigen Noë'schen Thermosäule oder einer Hydrosäule wurde an einem Quadrantelektrometer durch Verbindung seines einen Pols mit der Nadel desselben und Ableitung des anderen Pols gemessen, während die Quadranten durch eine Zamboni'sche Säule geladen waren. Durch einen einfachen Commutator wurde die Säule mit einem Voltameter und darauf letzteres durch weiteres Umschlagen des Commutators mit der Nadel des vorher entladenen Elektrometers zur Messung der Polarisation verbunden. Das Elektrometer war calibrirt, und seine Ausschläge waren mit dem durch ein Daniell'sches Normalelement verursachten verglichen. Das Voltameter war mit möglichst gasfreiem, destillirtem und ausgekochtem Wasser gefüllt, damit die im Wasser gelöste Luft nicht etwa die Polarisation durch den Wasserstoff theilweise aufhöbe. Dann war bei Wollaston'schen Platinspitzen bis zu einer elektromotorischen Kraft $E = 1{,}5\,D$ der Kette die Polarisation p ihr vollkommen gleich; darauf stieg sie langsamer an als E, und erreichte bei etwa $E = 2{,}09\,D$ ein Maximum [2]). Jedenfalls würde nach hinlänglich langer Zeit die Polarisation der elektromotorischen Kraft auch bis zum vollen Maximum gleich geworden sein. Bei etwa $E = 2{,}89\,D$ trat sichtbare Wasserzersetzung ein; bei verdünnter Schwefelsäure schon bei $E = 1{,}89\,D$.

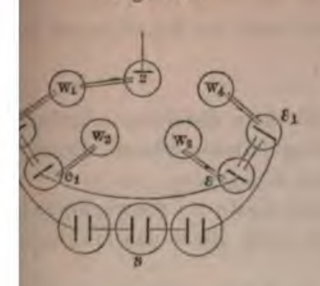
755 Die Grösse der elektromotorischen Kraft der Polarisation der einen Elektrode ist hierbei durchaus unabhängig von der Natur der anderen. Dies ist von Beetz [3]) in folgender Weise nach der Methode von Fuchs gezeigt worden.

---

[1]) F. Exner, Wied. Ann. **5**, p. 338, 1878*; **6**, p. 388, 1879*. — [2]) Man darf hieraus nicht ohne Weiteres schliessen, dass 1,5 D die zur Zersetzung des Wassers erforderliche elektromotorische Kraft sei und das höhere Maximum auf secundären Ursachen beruhe, wie der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd u. dgl. m. (Exner, l. c.); vgl. das Cap. Arbeitsleistungen des Stromes. — [3]) Beetz, Wied. Ann. **10**, p. 367, 1880*; siehe auch eine weitere Polemik hierüber Exner, Wien. Ber. **82**, 11. Nov. 1880*; Wied. Ann. **12**, p. 280, 1881*; Beetz, ibid. p. 290.

er Strom der Kette s wurde durch die Gläser $e e_1$ und $\varepsilon \varepsilon_1$ ge- welche durch Heber voll verdünnter Schwefelsäure unter einander rch Wasserröhren mit den Wassergefässen w_1, w_2, w_3, w_4 verbunden waren, von denen w_1 oder w_4 wiederum durch ein Wasserrohr mit dem Gefäss z verbunden war, welches eine mit dem Elektrometer verbundene amalgamirte Zinkelektrode in Zinkvitriollösung enthielt. Die Gläser $e e_1 \varepsilon \varepsilon_1$ enthielten die Elektroden in Lösungen des ihrem Metall entsprechenden Salzes. Jenachdem die eine der Elektroden, z. B. e zur Erde abgeleitet und das zugehörige Wassergefäss mit z verbunden onnte man die Polarisation derselben bestimmen. Vor dem Durch- des Stromes wurden die Potentialdifferenzen zwischen z und den ıen Elektroden (je nach dem Metall z | Zn, z | Cu u. s. f.) gemessen. ıtentialdifferenzen, während sich bei geschlossenem Strom die be- den Gase auf den Platten abschieden, sind mit z | Pt_O, z | Pt_H u. s. f. hnet. So ergab sich:

Fig. 169.



I. 4 Grove. Elektroden Zn | Pt und Cu | Pt.

Zn	—0,07	z | Pt	1,51	z | Cu	0,98	z | Pt	1,49
Zn_H	—0,08	z | Pt_O	2,59	z | Cu_H	0,95	z | Pt_O	2,57
Zn_H	—0,01	Pt | Pt_O	1,08	Cu | Cu_H	—0,03	Pt | Pt_O	1,08

II. 4 Grove. Elektroden Zn | Pt und Pt | Pt.

Zn	—0,06	z | Pt	1,41	z | Pt	1,41	z | Pt	1,41
Zn_H	—0,07	z | Pt_O	2,39	z | Pt_H	0,44	z | Pt_O	2,39
Zn_H	—0,01	Pt | Pt_O	0,98	Pt | Pt_H	—0,97	Pt | Pt_O	0,98

III. 3 Grove. Elektroden Zn | Pt und Cu | Pt.

Zn	0,02	z | Pt	1,44	z | Cu	1,02	z | Pt_H	1,43
Zn_O	0,03	z | Pt_H	0,58	z | Cu_O	1,02	z | Pt_H	0,57
Zn_O	0,01	Pt | Pt_H	—0,86	Cu | Cu_O	0,02	Pt | Pt_H	—0,86

IV. 3 Grove. Elektroden Zn | Pt und Ag | Pt.

Zn	0,02	z | Pt	1,42	z | Ag	1,35	z | Pt	1,40
Zn_O	0,04	z | Pt_H	0,57	z | Ag_O	1,36	z | Pt_H	0,58
Zn_O	0,02	Pt | Pt_H	—0,85	Ag | Ag_O	0,01	Pt | Pt_H	—0,82

V. 4 Grove. Elektroden Zn | Pt und Pt | Pt.

Pt	1,35	z | Pt	1,35	B. z | Pt	1,35	z | Pt	1,35
Pt_H	0,49	z | Pt_H	0,49	z | Pt_O	2,36	z | Pt_O	2,37
Pt_H	—0,68	Pt | Pt_H	—0,86	Pt | Pt_O	1,01	Pt | Pt_O	1,02

Die Polarisation der Platinplatten in der verdünnten Schwefelsäure durch Sauerstoff und Wasserstoff ist also durchaus unabhängig von der ihr in irgend einer Flüssigkeit gegenüberstehenden Elektrode, welche bei den vorliegenden Versuchen nur sehr schwach polarisirt wurde, so dass diese Combinationen sehr wohl zur Messung der Polarisation der einen Elektrode dienen könnten. Das Maximum der Polarisation war dabei noch nicht erreicht.

756 In Folge dieser Unabhängigkeit erhält man die Gesammtpolarisation eines Voltameters durch einen hindurchgeleiteten Strom direct durch Addition der Polarisationen der einzelnen Elektroden.

Auch dies hat Beetz [1]) auf das Vollständigste für schwächere elektromotorische Kräfte nachgewiesen, welche noch nicht das Maximum der Polarisation ergeben.

Der Strom der Säule S wird durch die beiden Elektroden e_1 und e_2, Fig. 170, geleitet, welche sich in zwei Gläsern befinden, die durch einen beiderseits mit Pergamentpapier verschlossenen Heber verbunden sind. Heber voll destillirten Wassers verbinden die Gläser mit den Gläsern w_1 und w_2 voll Wasser, von denen das eine oder andere wieder durch einen Heber voll Wasser mit dem Gefäss z verbunden werden kann, welches eine Salzlösung, z. B. von Zinkvitriol, und eine dementsprechende Metall- (amalg. Zink-)Elektrode enthält. Wird die Elektrode e_1 mit der Erde, z mit einem Quadrantelektrometer E verbunden, so erhält man die Polarisation p_1 von e_1 plus den Potentialdifferenzen zwischen der Erde und e_1 sowie den Körpern von e_1 an bis zum Elektrometer. Wird derselbe Versuch mit e_2 gemacht, so giebt die Differenz beider Beobachtungsresultate die Potentialdifferenz der polarisirten Elektroden.

Fig. 170.

Als Elektroden wurden Kohlenstäbe verwendet, welche mit Salpetersäure, Wasser und der als Erregerflüssigkeit dienenden Chlorwasserstoffsäure ausgekocht waren, sowie dünne Platindrähte, welche ebenfalls mit Salpetersäure und Wasser ausgekocht, geglüht und in der zur Füllung der Gläser dienenden verdünnten Schwefelsäure ausgekocht waren. Die folgende Tabelle giebt die Resultate, wobei unter E die elektromotorische Kraft des polarisirenden Elementes, unter z die in dem Glase z befindliche Elektrode und Flüssigkeit, unter p die entstandenen Polarisationen, unter e_1 und e_2 die Einzelwerthe derselben an beiden Elektroden verzeichnet sind:

[1]) Beetz, Wied. Ann. 10, p. 355, 1880*.

[redacted]

den	Flüssigkeit	Stromquelle	E	z	p	e_1	e_2	$e_1 - e_2$
äbe	HCl	1 Daniell	1,00	C | HCl	C_I | C_{II}	0,44	—0,56	1,00
	„	„	1,00	Zn | $ZnSO_4$	C_I | C_{II}	1,65	0,66	0,99
	„	„	1,00	Cu | $CuSO_4$	C_I | C_{II}	0,65	—0,35	1,00
	„	„	1,00	Ag | $AgNO_3$	C_I | C_{II}	0,35	—0,64	0,99
	„	1 Grove	1,64	Zn | $ZnSO_4$	C_I | C_{II}	1,90	0,31	1,59
	H_2SO_4	1 Daniell	1,00	Zn | $ZnSO_4$	C_I | C_{II}	1,77	0,80	0,97
itten	„	„	1,00	Zn | $ZnSO_4$	Pt_I | Pt_{II}	1,99	1,00	0,99
	„	1 Grove	1,67	Zn | $ZnSO_4$	Pt_I | Pt_{II}	2,16	0,52	1,64
on'- ektr.	„	1 Daniell	1,00	Zn | $ZnSO_4$	Pt_I | Pt_{II}	2,01	1,04	0,97
	„	1 Grove	1,69	Zn | $ZnSO_4$	Pt_I | Pt_{II}	2,31	0,71	1,60
itten	„	„	1,69	Cu | $CuSO_4$	Pt_I | Pt_{II}	1,29	—0,34	1,63

e Gesammtpolarisation beider Elektroden ist also hier bei den schwachen elektromotorischen Kräften E den letzteren vollständig Dasselbe geschah, als verschieden grosse Elektroden angewandt , wobei die Polarisation der einzelnen Platten sich änderte.
ch bei dem Maximum der Polarisation treten die analogen Vere ein.

e genauere Bestimmung des **Maximums der Polarisation** 757
atinelektroden in verdünnter Schwefelsäure ist von denen Physikern ausgeführt worden.

Wheatstone[1]) schaltete 3 bis 6 Daniell'sche Elemente mit oltameter in einen Schliessungskreis und bestimmte so nach seiner e die Polarisation (§. 731).

n muss hierbei wenigstens drei Daniell'sche Elemente anwenmit die Polarisation ihr Maximum erreicht. Es sei die elektroche Kraft eines Elementes Kupfer, Kupfervitriol, Zinkamalgam, der eines Daniell'schen Elementes fast gleich ist (Thl. I, §. 648) D, die der Polarisation des Elektroden des Wasserzersetzungses gleich p. Dann ergab sich nach Wheatstone:

$$D = 30 = 1\,D$$

$$p = 21 = 3\,D - 69, \qquad 5\,D - p = 79 = 5\,D - 71,$$

$$p = 50 = 4\,D - 70, \qquad 6\,D - p = 109 = 6\,D - 70.$$

[1]) Wheatstone, Phil. Trans. 1843, **2**, p. 313*; Pogg. Ann. **62**, p. 521,

Demnach ist die elektromotorische Kraft der Polarisation p an beiden Platten des Wasserzersetzungsapparates zusammen:

$$p = \frac{70}{30} D = 2{,}33\ D.$$

Daniell[1]) fand bei ähnlichen Versuchen, bei denen die Intensität des Stromes von 5 und 10 Daniell'schen Elementen nach Einschaltung eines Voltameters durch die in demselben entwickelte Gasmenge bestimmt wurde, durch Elimination der übrigen Constanten aus den gefundenen Werthen der jedesmaligen Intensität:

$$p = 2{,}857 \text{ bis } 2{,}49\ D.$$

Wurde eine andere Anzahl von Elementen als 5 und 10 eingefügt, so ergab sich die Gasmenge im Voltameter entsprechend den aus den ersten zwei Beobachtungen abgeleiteten Werthen, wie nach den Versuchen von Lenz zu erwarten stand.

758 2) Buff[2]) hat denselben Werth bestimmt, indem er in den Stromkreis von drei Bunsen'schen Elementen, deren Widerstand und elektromotorische Kraft er vorher gemessen, erst a) eine Tangentenbussole, deren Widerstand gleichfalls vorher bestimmt war, allein und dann b) dieselbe und einen mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Holzkasten einschaltete, in welchem zwei blanke Platinplatten als Elektroden einander gegenüberstanden. Der Widerstand der verdünnten Schwefelsäure war für sich bestimmt worden. Da auf diese Weise der Gesammtwiderstand des jedesmaligen Schliessungskreises a und b bekannt war, so ergab sich durch Beobachtung der entsprechenden Ausschläge der Nadel der Tangentenbussole unmittelbar das Verhältniss der elektromotorischen Kraft der Polarisation plus der der Bunsen'schen Elemente zu der der Bunsen'schen Elemente allein. — Die elektromotorische Kraft eines Bunsen'sehen Elementes B war gleich 7,134, die der Polarisation p gleich 11,3 bis 10,2 gefunden. Da die elektromotorische Kraft der Bunsen'schen Kette nach Buff's Versuchen 7,134/4,27 von der der Daniell'schen D ist, so folgt:

$$p = 2{,}56\ \mathrm{D};$$

Nach der Methode von Wheatstone (§. 731. 1.) fand Buff[3]) unter Einschaltung von zwei bis fünf Bunsen'schen Elementen in einen Stromkreis, der zugleich eine Tangentenbussole enthielt und in welchen ein mit verdünnter Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,14 gefüllter Wasserzersetzungsapparat eingefügt war, dessen Elektroden aus zwei nicht ganz $^1/_{10}$ mm dicken, 25 mm langen, in Glasröhren eingeschmolze-

[1]) Daniell, Phil. Trans. 1842, 2, p. 145*; Pogg. Ann. 60, p. 387, 1843*. — [2]) Buff, Pogg. Ann. 73, p. 500, 1848*. — [3]) Buff, Pogg. Ann. 130, p. 341, 1867*.

Platindrähten bestanden, die Polarisation dieser sehr kleinen tinoberfläche gleich 1,95 der elektromotorischen Kraft der Bun-'schen Kette, oder gleich:

$$\frac{7,134}{4,207} \cdot 1,95\ D = 3,31\ D,$$

viel grösser, als bei grossen Elektroden.

3) Mittelst der Ohm'schen Methode (§. 731 u. 732) fand Poggen-rff[1]) das Maximum der Polarisation zweier blanker Platinplatten 2,33 der elektromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette.

1) Verbindet man mittelst der Wippe den einen oder anderen der 759
den durch eine Säule polarisirten Platinstreifen mit einem in derselben re stehenden reinen Platinstreifen, so zeigt sich nach Poggendorff[2]) mit Sauerstoff beladene Streifen etwa ebenso stark negativ, wie der t Wasserstoff beladene gegen den reinen Streifen positiv ist. Demnach die elektromotorische Kraft der beiden polarisirten Streifen fast gleich. zeichnen wir mit den Zeichen p_H und p_O die Polarisationen des Platins t Wasserstoff und Sauerstoff, so ist

$$p_H = p_O = \frac{2,33}{2}\ D = 1,16\ D.$$

2) Svanberg[3]) hat dieselben Werthe auf einem Umwege bestimmt. 760
Drei Daniell'sche Elemente, deren elektromotorische Kraft D ich 14,7 bis 16,7 bestimmt worden war, wurden zuerst durch einen rsetzungsapparat, Fig. 171, geschlossen, bestehend aus einem Glase voll kvitriollösung, in welchem zwei in einander gesetzte, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Cylinder von porösem Thon standen, wodurch die Mischung der Schwefelsäure im inneren Cylinder mit der Zinkvitriollösung im Glase verhindert wurde. Nun wurde 1) der positive Pol der Daniell'-schen Säule mit einer im Zinkvitriol stehenden Zinkplatte, der negative Pol mit einer in der Schwefelsäure stehenden Platinplatte verbunden. Hierbei konnte sich kein Sauerstoff auf der Zinkplatte abscheiden, da derselbe zur Oxydation derselben verwendet wurde, und von der elektromotorischen Kraft der drei Daniell'schen Ketten subtrahirte h nur die Polarisation p_H der Platinplatte in der Schwefelsäure durch asserstoff und addirte sich die elektromotorische Kraft der Zerlegungs-

Fig. 171.



---

1) Poggendorff, Pogg. Ann. 70, p. 179, 1847*. — 2) Poggendorff, c. — 3) Svanberg, Pogg. Ann. 73, p. 301, 1848*.

zelle: Pt | H_2SO_4 | $ZnSO_4$ |
net. Durch Anwendung der
die elektromotorische Kraft di
oder nach Abzug von 3 *D*:

— (Pt |

2) Die Zinkplatte in Zi
platte in Kupfervitriollösung
die Platinplatte mit dem posi
wurde der am Kupfer auftreten
verwendet, und es blieb nur
Sauerstoff.

Die gesammte elektromot

3 *D* +

Dieselbe wurde wiederum nach
und ergab nach Abzug von 3

(Cu | P

Die Gleichungen 2) und 1) vo

$p_H + p_O$ — (Cu

Die elektromotorische Kraft (C
Kupfervitriollösung gegen Zink
15,45 bestimmt wurde. So fo

$p_H + p_O$

Bei Einschaltung eines Ze
schen Platinplatten in den Kr
gab die Bestimmung der elekt

$p_H + p_O$

Nach Wheatstone ist d
(Zn | Pt) etwa = ⁴⁄₃ (Zn | C
funden, also:

(Zn | Pt) = 20

Setzt man diese Werthe in

— (Pt | Zn) + p_H =

ein, so folgt:

p_H = 17,51 = 1,18

Benutzt man richtiger d
sationsmethode bestimmten W

(Zn | Pt) = 20

so ergiebt sich beim Einsetze

$p_H = 17,74 = 1,15$ D; $p_O = 17,93 = 1,16$ D

1 $p_H + p_O = 35,67 = 2,31$ D[1]).

3) Auch Beetz (l. c.) hat die Polarisation einer Platinelektrode durch 761
asserstoff bestimmt, indem er nach der Wheatstone'schen Methode
e elektromotorische Kraft einer Grove'schen Kette G erst für sich
ein maass, und sodann, nachdem in ihren Stromkreis ein Zer-
zungsapparat eingeschaltet war, der durch eine Thonwand getheilt
ar und an der Platinelektrode verdünnte Schwefelsäure, an der Zink-
ektrode Zinkvitriollösung enthielt. An letzterer entstand also keine
olarisation. So ergab sich im Mittel, nach Subtraction der elektro-
otorischen Kraft Zn | $ZnSO_4$ | H_2SO_4 | Pt oder Zn | H_2SO_4 | Pt, wenn
e elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette D = 100/178 G
esetzt wird:

$$p_H = \frac{24,39}{37,26} G = 1,15 D.$$

4) Gaugain[2]) stellte in ein Glas einen Thoncylinder, füllte beide 762
it verdünnter Schwefelsäure ($^1/_9$) und senkte in den äusseren Raum
vei mit den Polen einer Säule verbundene Platinbleche. Nach der
oslösung von der Säule wurde das eine oder andere derselben mit einem
dem Thoncylinder stehenden, nicht polarisirten Platinblech combinirt
nd so nach der Methode von J. Regnauld (Thl. I, §. 625) einer Thermo-
ule entgegengestellt. Ist die elektromotorische Kraft eines Elementes
rselben (Bi — Cu), dessen Löthstellen auf 0 und 100° erhalten sind,
eich Eins, so ist die Polarisation:

	(Bi — Cu) = 1	D = 1
der positiven Elektrode	193	1,08
der negativen Elektrode	157	0,88
beider zusammen	350	1,96

Letztere Zahl erhielt Gaugain[3]) auch bei directer Entgegenstellung
nes polarisirten Voltameters und der Thermosäule. Wahrscheinlich war
er das Maximum der Polarisation noch nicht erreicht.

5) Raoult[4]) fügte durch einen, vermittelst eines excentrisch rotiren- 763
n Glasstabes zwischen zwei Platindrähten in Oscillationen versetzten,
itten Platindraht abwechselnd eine Platinplatte so in einen Stromkreis
n, dass an ihr in verdünnter Schwefelsäure das eine oder andere Gas
ektrolytisch entwickelt wurde, und sodann in einen zweiten Stromkreis,
welchem sie mit einer zweiten, in derselben oder in einer anderen

---

1) Beetz, Pogg. Ann. 78, p. 41, 1849*. — 2) Gaugain, Compt. rend. 65, 462, 1867*. — 3) Gaugain, Compt. rend. 41, p. 1166, 1855*. — 4) Raoult, ,n. de Chim. et Phys. [4] 2, p. 365, 1864* u. flgde.

Flüssigkeit stehenden frischen Platte desselben oder eines anderen Metalles verbunden war. Die elektromotorische Kraft der Polarisation wurde in diesem zweiten Kreise mit der einer Daniell'schen Kette, Kupfer, Kupfervitriol, Zinkvitriol, Zink (D = 1) mittelst der Oppositionsmethode verglichen. Die Intensität des polarisirenden Stromes war so gross, dass das Maximum der Polarisation erreicht war. Die Umschaltungen erfolgten in kürzerer Zeit als in $^1/_{150}$ Secunde, so dass sich die Polarisation während dieser Zeit sehr wenig änderte. So ergab sich die elektromotorische Kraft (D = 1):

Platin mit Wasserstoff in Schwefelsäure $^1/_{10}$; Kupfer in Kupfervitriol . . . . = − 0,44

Platin mit Sauerstoff in Schwefelsäure $^1/_{10}$; Kupfer in Kupfervitriol . . . . + 1,65

also: Platin mit Wasserstoff gegen Platin mit Sauerstoff . . + 2,09

Bei Gegenüberstellung einer in verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{10}$) mit Sauerstoff und einer mit Wasserstoff polarisirten Platinplatte gegen eine frische in derselben Flüssigkeit fand Raoult p_0 = 1,15, p_h = 0,95.

764 Aenderungen der Concentration der verdünnten Schwefelsäure ändern nach Gaugain (l. c. §. 762) die Kraft der Polarisation nur wenig. Nur bei sehr starker Verdünnung wird die Polarisation durch den Wasserstoff kleiner. In destillirtem Wasser ist nach Gaugain die Polarisation:

	(Bi — Cu) = 1	D = 1
der positiven Elektrode	193	1,084
der negativen Elektrode	243	1,365
beider zusammen . .	426	2,449

Bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure scheint die Polarisation bis 2 D steigen zu können; ebenso wird sie durch Zusatz von Glycerin zum Wasser vermehrt[1]). Doch werden hierbei neben den Gasen noch die sonstigen Ionen des Elektrolyts, z. B. die gebildete höchst concentrirte Schwefelsäure, an den Elektroden festgehalten, welche ebenfalls polarisirend wirken.

765 Stellen wir die bisher gefundenen Resultate über das Polarisationsmaximum blanker Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure zusammen, so ergiebt sich, wenn die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes $D = 1$ ist:

---

1) Bartoli, Rivista scientif. industr. 21. Mai 1878*; Beibl. 2, p. 566*.

	Gesammte Polarisation beider Elektroden	Polarisation durch Wasserstoff allein	Polarisation durch Sauerstoff allein
...h Wheatstone	2,33	—	—
„ Buff	2,56	—	—
„ Svanberg . .	2,31	1,15	1,16
„ Poggendorff	2,33	1,16	1,16
„ Beetz . . .	—	1,15	—
„ Gaugain . .	1,97	1,08	0,88
„ Raoult . . .	2,09	0,95	1,15

Die letzten zwei Bestimmungen sind wahrscheinlich etwas zu niedrig.

Diese Werthe sind indess noch nicht die grösstmöglichen der Pola- 766
sation. So hat schon Buff die Polarisation zweier sehr dünner Drähte ährend des Durchganges des polarisirenden Stromes $Pt_{II} + Pt_{0} = 3,31\,D$ efunden (§. 758). Auch Fromme[1]) fand einen bedeutend höheren Werth als die in der Tabelle erwähnten für Pt_{II}. Er bestimmte durch das Quadrantelektrometer die Potentialdifferenz eines geöffneten Smee'schen Elementes: amalg. Zink, verdünnte Schwefelsäure, Platin, und sodann auch desselben Elementes nach dem Schliessen durch verschiedene Widerstände $W = \infty$ bis $W = 0$ mittelst der von Beetz benutzten Methode von Fuchs. Dabei ergab sich die elektromotorische Kraft des geöffneten Elementes ($W = \infty$) bei einer sehr kleinen Platinoberfläche (1 qmm) gleich 1,397, die des in sich geschlossenen Elementes gleich 0,025, also die Polarisation $Pt_{II} = 1,372\,D$. — Jedenfalls könnte das Polarisationsmaximum noch höher steigen.

Bei Einschaltung von Widerständen zwischen 0 und ∞ steigt, je grösser die Elektroden sind, desto stärker die elektromotorische Kraft mit wachsendem Widerstand an, wie vorauszusehen, da mit abnehmender Stromesdichtigkeit die in der Zeiteinheit auf der Einheit der Oberfläche des Metalls aufgelösten Gasmengen im Verhältniss zu den abgeschiedenen immer grösser werden, das Metall also mehr in den ohne Strom sich ergebenden Zustand gelangt. Die elektromotorische Kraft muss entsprechend für verschieden grosse Elektroden mit wachsendem Widerstand immer mehr denselben Werth erreichen.

Bei einer Platinelektrode sinkt nach dem Oeffnen des polarisirenden Stroms die Polarisation durch Wasserstoff schnell auf 0,8 D und behält diesen Werth dauernd bei, so dass das Platin eine gewisse Beladung mit Wasserstoff festhält.

[1]) Fromme, *Wied. Ann.* **12**, p. 399, 1881*; Ber. der Oberhess. Ges. 21.

767 Die Polarisation von **platinirten Platinplatten** ist bedeutend geringer als die von blanken Platinplatten. — Poggendorff[1]) bestimmte die Grösse derselben, indem er in einen Schliessungskreis eine Säule und ein Voltameter mit blanken oder platinirten Platten, oder auch die Säule für sich einfügte, und durch Verstellung des zugleich eingeschalteten Rheostaten die an einer Sinusbussole gemessene Intensität des Stromes auf verschiedene Grössen brachte. Die letztere war so gross, dass die Polarisation im Maximum war. Die Polarisation der platinirten Platten berechnet sich gleich 32,98 bis 33,39, wenn die elektromotorische Kraft der Grove'schen Kette gleich 32 ist. Die Polarisation von blanken Platten wurde gleich 38,21 bis 41,7 gefunden. Ist also D die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette, so ist:

die Polarisation der blanken Platten . . 2,12 bis 2,32 D,
" " " platinirten Platten . 1,83 bis 1,85 D.

Um die Polarisation der einzelnen Platten durch Wasserstoff und Sauerstoff zu erhalten, schaltete Poggendorff verschiedene Platinpaare, aus blanken und platinirten, oder nur blanken oder nur platinirten Platten in den Stromkreis des Grove'schen Elementes ein und bestimmte wie oben die elektromotorische Kraft. Durch Combination der Resultate der verschiedenen Versuche ergab sich, dass im Allgemeinen für grössere Stromstärken die Polarisation der mit Sauerstoff und Wasserstoff beladenen platinirten Platten ziemlich gleich viel kleiner ist, als die der blanken Platten; bei geringeren Stromstärken durch das Platiniren aber namentlich die Polarisation durch den Wasserstoff verringert wird.

Diese Erscheinung scheint durch die besonders starke Absorption des Wasserstoffs durch die platinirten Platten bedingt zu sein, welcher schnell von der Oberfläche in dieselben eindringt.

Entsprechend diesen Angaben über die Polarisation der platinirten Platten zeigt sich bei Verbindung einer mit Sauerstoff oder mit Wasserstoff beladenen platinirten Platinplatte mit einer ebenso beladenen blanken ein Uebergewicht zu Gunsten der letzteren.

768 Ungeachtet dieses Verhaltens giebt indess eine Säule, welche aus Voltametern mit platinirten Platinplatten zusammengesetzt ist, nachdem ihre Platinplatten durch Hindurchleiten eines primären Stromes polarisirt sind, in einem in ihren Stromkreis eingeschlossenen Wasserzersetzungsapparat eine grössere Menge Gas, als eine gleiche Säule aus Voltametern mit blanken Platinplatten. Zugleich ist der Strom der ersteren Säule viel andauernder als der der letzteren. — Werden die platinirten Platten geglüht, so verschwindet ein Theil ihrer kräftigen Wirkung.

Als z.B. Poggendorff[2]) je zwei verschieden vorgerichtete Voltameter in der früher beschriebenen Art vermittelst seiner Wippe abwech-

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. **70**, p. 177, 1847*. — [2]) Poggendorff, Pogg. Ann. **61**, p. 595, 1844*.

d mit einem Grove'schen Element lud und sie dann mit einem eren Voltameter verband, fand er die in 5 Minuten in letzterem entkelten Gasmengen in Cubikcentimetern:

	ccm
zwei Voltameter mit blanken Platinplatten	1
mit dem — Pol der Grove'schen Kette verbundenen Platten der zwei Voltameter platinirt, die anderen blank	1,5
mit dem + Pol der Grove'schen Kette verbundenen Platten platinirt, die anderen blank	13 — 14
de Platten platinirt	ebenso
ide Platten platinirt, die mit dem + Pol der Grove'schen Kette verbundenen Platten geglüht	9
enso, aber die mit dem — Pol der Grove'schen Kette verbundenen Platten geglüht	13,5

Das Platiniren wirkt also namentlich günstig an den mit dem posien Pol der Grove'schen Kette verbundenen, also mit Sauerstoff belenen Platten.

Der Hauptgrund dieser scheinbar mit den anfänglichen Erfahrungen Widerspruch stehenden Erscheinung ist folgender:

Werden nach der Polarisation der Platinplatten die polarisirten ltameter mit einem frischen verbunden, so erscheint durch den entshenden Strom an den durch den primären Strom mit Wasserstoff belenen Platinplatten *H* der Voltameter Sauerstoffgas, an den durch den imären Strom mit Sauerstoff beladenen Platten *O* aber Wasserstoff. — s Wasserstoffgas an den Platten *O* hebt die polarisirende Wirkung des ihnen angesammelten Sauerstoffs auf. An den platinirten Platten wird indess durch die katalytische Wirkung des darauf abgeschiedenen atins sogleich mit dem einen Theil des schon daselbst vorhandenen uerstoffs vereint, und so seine polarisirende Thätigkeit vernichtet. Der uerstoff, welcher analog durch den Polarisationsstrom an den Platten erscheint, ist im Momente der Ausscheidung ozonisirt. Daher verbint er sich schon ohne die starke katalytische Wirkung des platinirten atins mit dem an den Platten *H* primär ausgeschiedenen Wasserstoff. shalb können diese Platinplatten blank gelassen oder geglüht werden, ne die Wirkung wesentlich zu beeinträchtigen. — Eine ähnliche Erhrung kann man auch an der Gassäule machen.

Bei sehr starker Intensität des Polarisationsstromes der polarisirten ltameter, also bei *Einschaltung* eines sehr geringen Widerstandes in

ihren Stromkreis, ist die Wirkung der platinirten Platten nicht so bedeutend, weil sich dann in kurzer Zeit durch den Polarisationsstrom sehr viel Wasserstoff auf der primär mit Sauerstoff beladenen Platte abgesondert und auch platinirtes Platin in einer gegebenen Zeit nur eine bestimmte Quantität Wasserstoff und Sauerstoff zur Verbindung veranlassen kann.

769 Alle Ursachen, welche das eine oder andere der polarisirenden Gase fortschaffen, auch ohne selbst in den directen Kreis der Elektrolyse hineingezogen zu werden, vermindern die Polarisation.

Dann ist nur bei schwachen elektromotorischen Kräften E der polarisirenden Kette die Polarisation, z. B. von Platinelektroden in verdünnter lufthaltiger Schwefelsäure, den Kräften E gleich; sie bleibt bei stärkeren hinter ihnen zurück und nähert sich einem kleineren Maximum als ohne die secundären Einflüsse. Hierbei muss indess der Widerstand des Schliessungskreises hinlänglich gross, die Stromintensität hinlänglich klein sein, dass die die elektrolytisch abgeschiedenen Gase vernichtenden Substanzen noch stets in genügender Menge an den Elektroden vorhanden sind, um sich mit ihnen verbinden zu können. So fand z. B. F. Exner[1]) in lufthaltigem Wasser das Polarisationsmaximum selbst bei Anwendung von vier Daniell's nur gleich 2,063. Bildet sich an der positiven Elektrode Wasserstoffsuperoxyd[1]) oder Ueberschwefelsäure und dringen dieselben bis zur negativen Elektrode vor, so wird ebenfalls die Polarisation durch den Wasserstoff bei schwächeren Strömen vermindert. Erfolgt bei stärkeren Strömen die Diffusion des gelösten Sauerstoffs oder jener Stoffe zur negativen Elektrode nicht schnell genug, so dass sie den abgeschiedenen Wasserstoff nicht mehr völlig oxydiren, so wächst die Polarisation bis zum Maximum an. Dasselbe gilt umgekehrt von den den Sauerstoff vernichtenden Beimengungen der Lösung, z. B. Wasserstoff.

770 Die erwähnten Ursachen, welche die Polarisation der einen oder anderen Elektrode eines Voltameters vernichten, vermehren auch die Stromintensität, resp. die Quantität des nicht fortgenommenen Gases.

So wächst die Sauerstoffmenge, wenn das Wasser Sauerstoff, Chlor oder Brom enthält oder die negative Platinelektrode in Chlor oder Bromgas getaucht ist oder (ein Platinschwamm) durch Elektrolyse mit Sauerstoff beladen ist, wobei sie freilich auch elektromotorisch wirkt, indess der Wasserstoff beseitigt wird. Hierdurch erklärt sich auch die scheinbar bedeutend bessere Leitungsfähigkeit des luft-, chlor- und bromhaltigen Wassers gegenüber dem reinen[2]). Enthält die Lösung übermangansaures Kali, Wasserstoffsuperoxyd, Chromsäure, so wird ebenfalls der Wasserstoff oxydirt und die Polarisation vermindert. Ist in dersel-

---

[1]) F. Exner, Wied. Ann. 5, p. 388, 1880*. — [2]) de la Rive, Ann. de Chim. et de Phys. 35, p. 161, 1827*.

Kupfervitriol, salpetersaures Blei oder Silber[1]) gelöst, so theilt sich Strom zwischen letzteren Salzen und der verdünnten Säure; indess auch der aus ihr abgeschiedene Wasserstoff secundär oxydirt. Ist negative Elektrode reducirbar, ist sie also z. B. mit Bleisuperoxyd, ersuperoxyd oder Mangansuperoxyd überzogen, so bilden diese Superle selbst einen Theil der Schliessung; sie wirken selbst anders elektomotorisch, als das reine Platin, und ihre elektromotorische Kraft adsich zu der des Schliessungskreises. Zugleich oxydiren sie den an en abgeschiedenen Wasserstoff. Durch beide Ursachen nimmt die mintensität zu.

Bedient man sich umgekehrt in einem Voltameter als positiver Elekle eines mit Ameisensäure, Aether, Weingeist, oder einer anderen ht oxydirbaren Flüssigkeit getränkten Platinschwammes, so wird dach der polarisirende Sauerstoff fortgeschafft, und die Wasserstoffmenge, che in einer bestimmten Zeit im Voltameter entwickelt wird, ist grösser.

Kehrt man den Strom einer Säule, welche in einem Voltameter zwi- 771
ien Platinplatten Wasser zersetzt hat, bis die Gasentwickelung wegen der larisation aufgehört hat, plötzlich um, so erscheint die Wasserzersetzung n Neuem[2]), da sich nun der Polarisationsstrom zu dem Strom der Säule dirt. Dies dauert so lange, bis sich allmählich die polarisirenden Gase t einem Theil der an den Elektroden des Voltameters neu gebildeten se verbunden haben und eine neue, der ersten entgegengesetzte Polaation eingetreten ist. Durch wiederholtes rechtzeitiges Umwechseln Stromesrichtung erhält man auf diese Weise viel mehr Gas, als wenn n die Stromesrichtung ungeändert lässt.

Der Widerstand eines Voltameters mit Platinplatten in verdünnter 772
ure ändert sich durch die Polarisation kaum, wenn nicht an den Plat- Gasblasen aufsteigen, welche die Leitung unterbrechen. Dies hat hn[3]) durch folgende Versuche gezeigt.

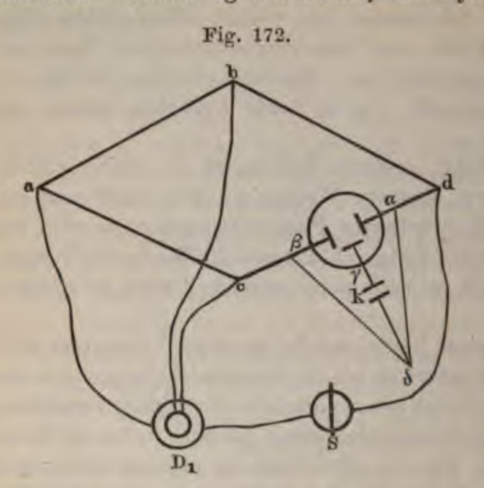
Die Zweige *ab*, *bd* und *ac* der Wheatstone'schen Drahtcombinan, Fig. 172 (a. f. S.), erhalten den gleichen Widerstand *a*, in den Brückeneig *bc* ist die bewegliche Rolle *D* eines Kugeldynamometers, in den eig *ad* die feste Rolle D_1 des Dynamometers und ein Sinusinductor *S* hl. I, §. 456) gebracht. In den Zweig *cd* ist die Zersetzungszelle mit n Platinelektroden α und β eingeschaltet. Zwischen α und β ist in die lle eine dritte Platinplatte γ eingefügt, welche mit dem einen Pol der tte *k* verbunden werden kann, deren anderer Pol δ durch zwei Drähte t α und β in Verbindung steht. Die Längen $\alpha\delta$ und $\beta\delta$ werden abgeglichen, dass bei der Verbindung von *k* mit γ durch die von und α ausgehende Leitung kein Strom von δ aus fliesst. Dann ist also

[1]) Schönbein, Pogg. Ann. 57, p. 35, 1842*. — [2]) Grove, Phil. Mag. 23 443, 1843*. — [3]) Cohn, Wied. Ann. 13, p. 665, 1881*.

auch die Intensität in dieser Leitung von dem Widerstand und der elektromotorischen Kraft im Zweige $\delta\gamma$ unabhängig, wenn auf α und β keine Polarisation auftritt.

Man kann dann in den Zweig $c\beta$ einen Widerstand x einschalten, so dass ohne Verbindung von k mit γ das Dynamometer keinen Ausschlag giebt. Ist die Polarisation vermieden und der Widerstand von $\beta\delta$ und $\alpha\delta$ gross gegen den der Zelle zwischen α und β, so ist der Widerstand derselben gleich $a - x$. Wird nun k mit γ verbunden, so polarisiren sich α und β gleich stark mit dem gleichen Gase, und man kann den Widerstand der polarisirten Platten wie vorher durch Veränderung von x bestimmen.

Fig. 172.



Bei Anwendung einer Säule k von 5 Bunsen'schen Elementen und platinirten Platinplatten von 15 qcm Oberfläche in verdünnter Schwefelsäure vergrösserte die Polarisation durch Wasserstoff den Widerstand der Zelle, wobei sich indess auch die Lösung an den Platinplatten verdünnt, resp. daselbst eine Schicht reinen Wassers entsteht; die Polarisation durch Sauerstoff verringerte den Widerstand, wobei sich aber die Lösung an denselben concentrirt.

Beide Einflüsse sind sehr gering, sie betragen etwa $\pm$ 0,4 bis 0,6 Q.-E., während der Widerstand der Zelle etwa 8,3 Q.-E war; sie compensiren sich gegenseitig, so dass der Widerstand der gesammten Zelle bei der Polarisirung der Platten durch Sauerstoff und Wasserstoff in Folge des Hindurchleitens eines Stromes so gut wie unverändert bleibt.

773 Ueber die Polarisirbarkeit von Elektroden aus anderen Stoffen ist bereits früher eine Reihe von Versuchen angestellt worden.

Ladet man nach Poggendorff[1]) durch die Wippe in der §. 747 beschriebenen Art zwei Wasserzersetzungsapparate, welche Elektroden von verschiedenem Metall besitzen, und verbindet sie sodann durch Umschlagen der Wippe entgegengesetzt mit einander, während zugleich in ihren Stromkreis ein Galvanometer eingeschaltet ist, so kann man aus der Richtung des Stromes die Reihefolge der Polarisirbarkeit der

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. 61, p. 617, 1844*.

denen Elektroden bestimmen. Darnach werden in verdünnter
lsäure absteigend schwächer polarisirt:

ankes Platin. Platinirtes Platin. Kupfer. Eisen. Zink.

se Abnahme der Polarisation hatte sich schon bei den Versuchen
ter (§. 709), so wie bei den verschiedenen Beobachtungen über
nannten Uebergangswiderstand (§. 722 u. flgde.) gezeigt.
n beobachtete, dass bei Vertauschung der Platinelektroden eines
ters mit Elektroden aus anderen Metallen die Intensität I des
geleiteten Stromes, resp. die Menge m des in der Zeiteinheit
n Wassers sich änderte[1]). So war bei einigen Versuchen von
i[2]) bei Elektroden von:

	I	m
Platin	29	0
Silber	175	0,3
Kupfer	233	12
Messing	524	19
Gussstahl	14666	34
Zinn	15959	36
Zink	47639	72

Grund hiervon liegt hauptsächlich in der stärkeren Aufnahme
er positiven Elektrode erscheinenden ozonisirten Sauerstoffs durch
lirbaren Metalle und die dadurch erfolgte Vernichtung der Pola-
an jener Elektrode, wodurch zugleich die Sauerstoffentwickelung
lben vermindert oder aufgehoben wird; ferner aber auch in der
den starken Anziehungskraft der verschiedenen Metalle gegen
, welche auch die von Beetz gefundenen Unterschiede der elek-
ischen Kräfte der Gase in der Gassäule bei Anwendung verschie-
etalle in derselben bedingt (vergl. Thl. I, §. 691 u. flgde.).

tehen beide Elektroden aus verschiedenen Stoffen, und ist die 774
he Differenz derselben nicht sehr bedeutend, so dass sie gegen
tromotorische Kraft der ursprünglichen Säule vernachlässigt wer-
n, so ist die Quantität des im Wasserzersetzungsapparat er-
Gases und die Intensität des Stromes grösser, wenn die positive
le oxydirbar ist, und so die Polarisation durch den Sauerstoff

aréchaux, Gilb. Ann. 11, p. 126, 1802*. — [2]) Henrici, Pogg. Ann.
1, 1841*.

fortfällt. So ergab sich die Gasmenge in einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Voltameter[1]):

Die positive Elektrode	Die negative Elektrode	Cubikcentimeter
Platin	Kupfer	0
Kupfer	Platin	13,3
Platin	Silber	0
Silber	Platin	1

Diesen Resultaten entspricht auch der folgende Versuch: de la Rive[2]) senkte in zwei mit verdünnter Säure gefüllte Gefässe eine Zink- und eine Kupferplatte, welche mit den Enden des Drahtes eines Galvanometers verbunden waren, und verband beide Gefässe nach einander durch Zwischenbogen von Platin, Silber, Kupfer, Zinn, Eisen, Zink. Dabei nahm die Polarisation immer mehr ab, und die Intensität des Stromes stieg. — Früher schloss man aus diesen Versuchen, dass ein oxydirbares Metall dem Uebergange des Stromes in eine Flüssigkeit geringeren Widerstand entgegensetzt, als ein schwerer oxydirbares.

Ist umgekehrt die negative Elektrode reducirbar, z. B. besteht sie aus oxydirtem Kupfer, so verschwindet nicht nur die Polarisation durch den Wasserstoff, sondern zu der elektromotorischen Kraft in der Schliessung tritt noch die bei der Reduction des Kupferoxyds zu Kupfer durch den abgeschiedenen Wasserstoff hinzu. Somit wird die Wasserzersetzung energischer und kann schon durch eine Säule von geringerer elektromotorischer Kraft, als welche das Maximum der Polarisation übertrifft, dauernd zersetzt werden.

775 Die Grösse der Polarisation verschiedener Metalle ergiebt sich aus den folgenden Beobachtungen:

1) Mit Hülfe einer Wippe fand Poggendorff[3]) die Polarisation einer Zinkplatte durch Wasserstoff in verdünnter Schwefelsäure gleich 4,98/23,4 bis 5,36/23,4 von der elektromotorischen Kraft des Grove'schen, oder etwa 0,37 von der des Daniell'schen Elementes.

2) Svanberg[4]) bestimmte das Maximum der Polarisation für blanke und rauhe, mit körnigem Kupfer auf galvanoplastischem Wege überzogene Kupferplatten in verdünnter Schwefelsäure unter Anwendung der Wheatstone'schen Methode.

---

[1]) Henrici, l. c. — [2]) de la Rive, Bibl. univ. 40, p. 40, 1829*; Pogg. Ann. 15, p. 143*; Ann. de Chim. et de Phys. 28, p. 213, 1825*. — [3]) Poggendorff, Pogg. Ann. 67, p. 532, 1846*. — [4]) Svanberg, Pogg. Ann. 73, p. 324, 1844*.

:lektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette $D=14,7$
:t die Polarisation von:

tten mit blanker Oberfläche . . . . 12,47 = 0,79 D
n mit körniger Oberfläche . . . . . 8,24 = 0,52 D.

:hend den Versuchen mit Platinelektroden ist also die Pola-
auf rauhen Kupferplatten kleiner als auf blanken. — Dieses
ebt sich auch schon aus den Versuchen von Poggendorff
›ergangswiderstand.

.nwendung derselben Methode fand Buff[1] folgende Werthe
ion, bei denen die elektromotorische Kraft der Bunsen'-
=7,134, oder die der Daniell'schen $D=4,207$ zu Grunde

	$D = 4,207$	$D = 100$
e Zinkplatten in verd. Schwefelsäure	0,85	20,2
e Zinkplatten in Zinkvitriollösung .	0,46	10,9
en in Kupfervitriollösung	0,22	5,23
ıpferplatte in verd. Schwefelsäure,		
Kupferplatte in Kupfervitriollösung .	0	0
kplatte in verdünnter Schwefelsäure,		
Zinkplatte in Zinkvitriollösung . . .	0,17—0,32	4,04—7,61

Versuche 1) wurde der Sauerstoff vollständig von der posi-
ıtte verzehrt, und es blieb nur die Polarisation durch den

Versuchen 4) und 5) überwog die Polarisation völlig die
:tromotorischen Kräfte der dem Strom der Bunsen'schen
etzten Combinationen.

ılt hat mittelst der §. 763 citirten Methode folgende Werthe 776
= 100):

	p		p
Wasserstoff . .	95	Kupfer mit Wasserstoff . .	42
. . . .	99	Quecksilber	109

eren Versuchen stellte Raoult einer negativen Elektrode
n Kupfervitriollösung positive Elektroden von verschiede-
n verdünnter Schwefelsäure gegenüber, leitete einen star-

[1] Pogg. Ann. 73, p. 497, 1848*.

ken Strom hindurch und bestimmte die elektromotorische Kraft des so polarisirten Elementes nach der citirten Methode. Aus der Differenz der hierbei erhaltenen Werthe und der früher erhaltenen Polarisation p_1 des Platins mit Sauerstoff (115) konnte er die Polarisation der anderen mit Sauerstoff beladenen Elektroden bestimmen. So ergab sich ($D = 100$)

Pt_O | H_2SO_4 | $CuSO_4$ | Cu = 165, also Platin mit Sauerstoff 115
Au_O | H_2SO_4 | $CuSO_4$ | Cu = 170 „ Gold „ „ 120
$Gaskohle_O$ | H_2SO_4 | $CuSO_4$ | Cu = 160 „ Gaskohle . . . . 110.

777 Tait[1]) hat mittelst des Thomson'schen Quadrantelektrometers die elektromotorische Kraft der Polarisation gemessen. Eine Säule war durch eine schmale Rinne mit Wasser (oder eine feuchte Schnur) geschlossen, in der sich zwei Metallplatten befanden, die durch eine Wippe mit dem Quadrantelektrometer verbunden wurden. Gleichzeitig verband die Wippe eine zweite galvanische Säule mit einem Voltameter. Wurde die Wippe umgeschlagen, so wurden diese Verbindungen unterbrochen und das Voltameter mit dem Elektrometer verbunden. Die Platten in der Wasserrinne wurden so lange verschoben, bis sich hierbei der Ausschlag des Elektrometers nicht änderte, also die Potentialdifferenz der Platten der elektromotorischen Kraft des Voltameters gleich war. Bei Umkehrung der Verbindung der polarisirenden Säule mit dem Voltameter und Bestimmung des gleichen Werthes konnte aus der Summe beider Ablesungen die Polarisation bestimmt werden. Wurde eine Daniell'sche Kette direct mit dem Elektrometer verbunden, so konnte man die Polarisation auf ihre elektromotorische Kraft reduciren. So fand Tait die Polarisation p:

Platte mit Sauerstoff	Platte mit Wasserstoff	p	Zahl der Elemente der polarisirenden Säule
Frisch geglühtes Platin	Platin	1,64—2,30 D	1—8
Platin	Palladium	1,50—1,85	1—4
Palladium	Platin	1,60—1,91	1—4
Platin	Eisen	2,16	3
Eisen	Platin	0	3
Eisen	Eisen	0	3
Aluminium	Aluminium . . .	1,09—5,20	1—6

Die letzterwähnte Polarisation ändert sich sehr schnell.

[1]) Tait, Phil. Mag. [4] 38, p. 243, 1869*; Proceed. Roy. Soc. Edinb. 1868, 69, p. 579*.

[redacted]

5) Nach Wild ergiebt sich aus Neumann's Versuchen nach der 778
;8 beschriebenen Methode, wenn die elektromotorische Kraft eines
iell'schen Elementes gleich $D = 31$:

	Polarisation	Uebergangswiderstand
ferelektroden in conc. Kupfervitriollösung	0,416 = 0,0117 D	2,4
elektroden in verd. Schwefelsäure und Zinkvitriollösung	19—20=0,53—0,56 D	4
pferelektroden in verd. Schwefelsäure	16—19=0,45—0,54 D	0,7

Die Polarisation war wenig veränderlich mit der Stromstärke.
Der Uebergangswiderstand w entsprach der Formel $w = a + b/I$, a und b Constante sind.

Wild giebt bei seinem Referat über diese vorläufigen Versuche umann's nicht so weit die Details der Untersuchung an, dass man raus schliessen könnte, ob darauf Rücksicht genommen ist, dass, wie ggendorff gezeigt, schon während des Umschlagens der Wippe die larisation sich vermindert. In diesem Falle würde der Werth p zu in ausgefallen sein, und daher der Uebergangswiderstand w einen zu ossen Werth annehmen. — Es lässt sich daher noch nicht bestimmen, derselbe wirklich der Stromintensität umgekehrt proportional zunimmt, d deshalb nicht von einer Ablagerung von Oxyd u. s. f. herkommen kann.

6) Nach Fromme (l. c. §. 766) steigt die elektromotorische Kraft 779
s Smee'schen Elementes, wenn das Platin durch andere Metalle ersetzt rd, bei Einschaltung der Widerstände $W = 0$ bis ∞ im Mittel für ld von 0,064 bis 1,423, Kupfer 0,053 bis 0,086, Silber 0,163 bis 1,218, hle 0,169 bis 1,362. Die Maximalpolarisationen durch Wasserstoff sind o für Gold 1,359, Kohle 1,193, Silber 1,055, Kupfer 0,033.

Die Polarisation von Palladium durch Wasserstoff in verdünnter 780
wefelsäure entspricht nach Bestimmungen von Beetz[1]) mittelst des iversalcompensators einer elektromotorischen Kraft $Pd_H \mid Pd = 0,59\, D$, sich aus der directen Beobachtung der elektromotorischen Kräfte $_{amalg.}$, verd. Schwefelsäure, Pd = 1,28 und $Zn_{amalg.}$ verd. Schwefelsäure, t H polarisirtes Pd = 0,69 ergiebt.

Ein Ueberzug mit Palladiumschwarz ändert diese Kraft nicht. Sie die gleiche, wie in der Gaskette.

1) Beetz, Wied. Ann. 5, p. 1, 1878*.

Die Polarisation mit Sauerstoff ist wegen der Oxydation des Palladiums veränderlich [1]).

781 Bei Untersuchung der elektromotorischen Kraft eines geschlossenen Smee'schen Elementes, in welchem das Platin durch Palladium ersetzt war, fand Fromme (l. c.) bei Veränderung der Widerstände der Schliessung ein etwas abweichendes Verhalten der elektromotorischen Kraft, resp. der Polarisation von der des Platinelementes. Das Element Platin, verdünnte Schwefelsäure, Zink hat offen eine 1,07 mal so grosse elektromotorische Kraft (1,51) als das Palladiumelement (1,41). Bei Schliessung durch immer abnehmende Widerstände fällt seine Kraft erst schneller und wird kleiner als die des letzteren; dann fällt sie langsamer, so dass wieder das Platinelement eine 1,14 mal so grosse elektromotorische Kraft hat.

Den umgekehrten Verlauf zeigt entsprechend die Polarisation durch Wasserstoff.

Wird das Palladium vor dem Einsenken in die Säure kurze oder lange Zeit elektrolytisch mit Wasserstoff beladen, so ist die elektromotorische Kraft des Elementes 0,75 D, ebenso, wenn auch noch die Schwefelsäure mit Wasserstoff gesättigt wird. Dabei bleibt nur die Kraft längere Zeit constant, während sie bei reiner Schwefelsäure schneller steigt.

Bei einem Platinelement ist dagegen, wenn das Platin vor dem Einsenken in die Säure lange mit Wasserstoff beladen wird, die elektromotorische Kraft der geöffneten Kette bei sofortiger Untersuchung 1,28 D und wächst langsam an. In wasserstoffhaltiger Schwefelsäure ist sie nur 0,71 D, auch wenn das Platin vorher rein war. Wird das Platin nachher in reine Schwefelsäure gesenkt, so steigt die Kraft sofort auf ihr Maximum.

Der Wasserstoff wird hiernach vom Palladium viel fester gehalten, als vom Platin. — Entsprechend ist in Chromsäurelösung die Polarisation des mit Wasserstoff beladenen Platins nur klein, während die des Palladiums nur langsam von einem grossen Werth abnimmt. Bei ersterem sinkt, wohl wegen der Reinigung des Platins, nach der Wasserstoffbeladung bei geschlossenem Strom die Kraft des Elementes nicht so tief, als ohne Beladung, so dass wieder der Wasserstoff durch die Contactwirkung des Platins schneller verzehrt wird. Palladium zeigt dies nicht. — Salpetersäure vernichtet die Polarisation bei hinlänglicher Stärke sofort.

782 Die Polarisation von harter Retortenkohle in verdünnter Schwefelsäure ergiebt sich nach Beetz [2]) aus folgenden Daten:

Es ist Zn | C = 1,31, C_H | C_O = 2,07, Zn | C_H = 0,26, Zn | C_O = 2,27, woraus folgt C_H | C = 1,05, C | C_O = 0,96. — Directe Versuche ergaben C_H | C = 1,09, C | C_O = 1,05.

---

[1]) So fand Beetz (l. c.) 1,83 bis 1,87, Parnell (Phil. Mag. [4] 39, p. 8, 1869*) 0,732. — [2]) Beetz, Wied. Ann. 5, p. 1, 1878*.

Die Polarisation der Kohlen ist hiernach etwas kleiner als die der tinplatten; indess scheint ihre Grösse auch von der Beschaffenheit Kohlen abzuhängen[1]).

Die elektromotorische Kraft der mit Wasserstoff resp. mit Sauerstoff adenen Kohle nimmt nur langsam ab, in 24 Stunden resp. auf 0,6 und *D*, indem die in den Kohlen enthaltenen Metalle und Metalloxyde ränderungen erleiden, auch die Kohle selbst zu Kohlensäure und Kohlenyd oxydirt wird und zerfällt.

Zur Bestimmung der Polarisation des **Aluminiums** maass Beetz[2]) 783
ttelst der du Bois'schen Compensationsmethode und seines Schlüssels e elektromotorische Kraft Zn | $ZnSO_4$ | H_2SO_4 | Al = 0,42 *D*. Darauf urde durch das so gebildete Element in dem einen oder anderen Sinne n Strom geleitet, dessen Intensität *I* an einer Sinusbussole abgelesen ar, und die Polarisation auf dieselbe Weise gemessen. Da hier die olarisation des amalgamirten Zinks fortfiel, ergab sich die Polarisaon des Aluminiums p_H oder p_O durch Wasserstoff und Sauerstoff allein. o war, wenn derjenige Strom, dessen Intensität (in elektromagnetischem lasse) als Einheit gewählt ist, in einer Minute 1,044 ccm Knallgas entickelt, die

Polarisation durch Wasserstoff:

I =	0,12	0,90	2,65	7,06	14,81	16,98
p_H =	0,18	0,28	0,42	0,43	0,47	0,47 *D*.

Polarisation durch Sauerstoff:

I =	0,016	0,075	0,135	0,286	0,444	0,565
p_O =	1,06	2,25	3,53	3,90	4,96	5,04 *D*.

Werden zwei Aluminiumplatten zugleich mit Sauerstoff und Wasserstoff beladen, so ergab sich:

I	0,031	0,076	0,252	0,304	0,378	0,457
$p_H + p_O$	1,29	2,23	3,37	4,28	5,07	5,30 *D*.

Also auch hier steigt die Polarisation des Aluminiums sehr bedeutend mit der Stromstärke. Sie ist für Wasserstoff im Maximum gering, für Sauerstoff sehr gross, durch beide zusammen also sehr bedeutend, wie auch schon Tait (§. 777) gefunden hat. Sie ändert sich aber sehr schnell während der Elektrolyse, so dass genaue Resultate schwer zu erhalten sind.

Die starke Verminderung der Stromstärke der polarisirenden Säule (10 Grove'sche Elemente) bei der Polarisation des Aluminiums durch Sauerstoff rührt übrigens nicht allein von der Polarisation, sondern auch

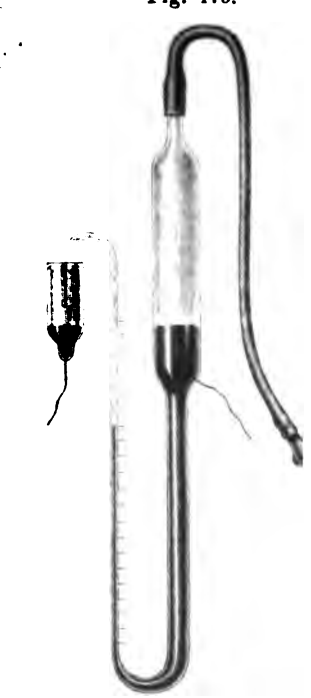
---

1) Dufour fand sie etwas grösser (Bullet. de la Soc. vaudoise [2] **14**, p. 63, 1876*; Beibl. **1**, p. 573*). — 2) Beetz, Pogg. Ann. **156**, p. 456, 1875*; Münch. Ber. 1875, **1**, *p.* 59, 81.

ınter Schwefelsäure ta
e durch einen einges
Säule verbunden war.
ıecksilber, im oberen
gefüllt. Ein in den
gestattete das Queck
. Oben war der we
verbunden, wodurch
geändert werden kon
Durch Beobachtung de
es Daniell'schen Elem
timmung der Potentialdi
z. B. bei Anwendung eines
die Capillarconstante (D =

E	0
Hg als Anode	31,60
Hg als Kathode	31,60

Fig. 173.



[1]) Quincke, Pogg. Ann

men. Der Verticalabstand zwischen seiner Kuppe und seinem Bauch gt von 2,599 bis 3,169 mm.

Die Versuche geben meist einen etwas kleineren Werth; z. B. stieg m Durchleiten des Stromes von 10 Grove'schen Elementen durch en Quecksilbertropfen kurz nach dem Uebergiessen mit Wasser der rticalabstand nur von 2,198 bis 3,067 und entsprechend die Capillar-astante von 39,3 bis 59,2 mg.

Will man eine derartige allmähliche Trennung des Quecksilbers 788
n der Säure durch Wasserstoff durch immer stärkere Ströme nicht an-ihmen (vergl. §. 834 u. flgde.), so kann man sich vorstellen, dass bei hwächeren elektromotorischen Kräften, welche noch nicht die Säure auernd zu zersetzen vermögen, theils eine Aenderung der Stellung des Ietalls in der elektromotorischen Reihe (ähnlich wie bei Lösung von atrium in Quecksilber) durch Aufnahme des Wasserstoffs eintritt, theils ich ohne Zersetzung die Säuremolecüle mehr oder weniger richten, so ass sie ihre Wasserstoffmolecüle der negativen Quecksilberelektrode zu-:ehren (vergl. Thl. I, §. 271). Dann bildet sich zuletzt ein statischer Zustand, wobei eine elektrische Doppelschicht entsteht, deren eine Fläche lie gashaltende Elektrode, die andere die entgegengesetzt geladene Schicht les ihr zugekehrten Ions des Elektrolyten ist. Nach Bd. I, §. 224 ist das Moment einer solchen Doppelschicht gleich $P = 4\pi\sigma c = 4\pi m$, wenn σ die elektrische Dichtigkeit auf der positiven Fläche, c der Abstand der Flächen, $m = c\sigma$ ist. In einer solchen Schicht stossen sich die benachbarten Theile jeder Fläche stärker ab, als sich die Theile der gegenüber liegenden Flächen anziehen. Besteht daher die Elektrode aus einer Flüssigkeit, welche eine capillare Contractionskraft besitzt, so wird letztere hierdurch vermindert.

Ist die Elektricitätsmenge auf der Flächeneinheit der Elektroden gleich ε, die Grösse derselben ω, so wird bei der Herstellung des oben erwähnten Zustandes eine bestimmte Arbeit W verbraucht. Dieselbe dient erstens zur Vermehrung der capillaren Spannung der Elektrode. Ist dieselbe auf jeder Längeneinheit der Begrenzung der Fläche gleich T, und dehnt sich die Fläche um $d\omega$, so ist die dazu erforderliche Arbeit $T.d\omega$. Ist ferner die Differenz der Potentialniveaux an beiden Flächen der Doppelschicht gleich V, die Differenz der elektrischen Constanten derselben γ, und soll die Elektricitätsmenge $\varepsilon.\omega$ auf der Elektrode und dem Elektrolyt um $d(\varepsilon\omega)$ wachsen, so ist die dabei verbrauchte Arbeit $(V-\gamma)d\varepsilon$ (vergl. Bd. I, §. 224). Somit ist die gesammte Arbeit bei der Zunahme von ω um $d\omega$

$$dW = Td\omega + (V-\gamma)d(\omega\varepsilon) = [T + \varepsilon(V-\gamma)]d\omega + \omega(V-\gamma)d\varepsilon.$$

Da die Kräfte conservativ, die Processe vollkommen umkehrbar sind, so muss sein:

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon}[T + \varepsilon(V-\gamma)] = \frac{\partial}{\partial \omega}[\omega(V-\gamma)].$$

Die Potentialdifferenz V hängt nicht von ω ab, ebenso wenig die Differenz γ der elektrischen Constanten. Wollen wir auch noch annehmen, dass γ nicht von ε abhängt, also gar keine Zersetzung des Elektrolytes einträte, durch welche sich in der Elektrode Theile des einen Ions desselben lösten, so würde

$$\frac{\partial T}{\partial \varepsilon} + \varepsilon \frac{\partial V}{\partial \varepsilon} = 0, \text{ d. h. } \frac{\partial T}{\partial V} = -\varepsilon \text{[1]} \quad \ldots\ldots \quad 1)$$

sein. Bei einer zweiten Differentiation dieser Gleichung ergiebt sich

$$\frac{\partial^2 T}{\partial V^2} = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial V} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

Hier ist $\partial \varepsilon / \partial V$ die Capacität der Einheit der Oberfläche.

Bleiben die Elektroden bei dem Durchgange des Stromes unverändert, wie oben angenommen, also die Capacität constant, gleich C, so ist

$$\frac{\partial^2 T}{\partial V^2} = C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3)$$

Eine andere Ableitung derselben Formel ist bereits im Jahre 1875 von Lippmann[2]) gegeben worden.

789 Die Gleichung 3) stellt eine Parabel dar. In der That lassen sich nach Lippmann l. c. die Drucke D, welche bei verschiedenen Potentialdifferenzen V erforderlich sind, um die Veränderungen des Standes des Quecksilbers in einem Capillarohr (in dem Capillarelektrometer s. §. 793) zu compensiren, annähernd durch die Formel einer Parabel $D = const. V^2$ darstellen (vergl. indess §. 795). Auch sind die experimentell gefundenen Werthe $(D_1 - D_2)/(V_1 - V_2)$ nahezu constant. Sie sind z. B.:

$$\frac{358}{(0{,}9)^2} = 441; \quad \frac{358 - 282}{(0{,}9 - 0{,}5)^2} = 437; \quad \frac{357 - 148}{(0{,}9 - 0{,}2)^2} = 428;$$
$$\frac{501 - 358}{(1{,}261 - 0{,}9)^2} = 438.$$

790 Nimmt man diese Constanz als allgemein gültig an, so lässt sich aus der Gleichung 3) der Abstand e der beiden Flächen der Doppelschicht, d. h. der Quecksilberelektrode und des ihm zugewandten Ions des Elektrolyten ableiten. Nach der Formel der Parabel ist $d^2D/dV^2 = 2(D_1 - D_2)/(V_1 - V_2)^2 = 882$ im Mittel. Die Capillarspannung ohne Polarisation ist $T = 30{,}1$ mg/mm oder in Krafteinheiten $295^{\,\text{gr}}/\text{cm}$, wobei die Capillardepression des Quecksilbers in dem benutzten Apparat 295 mm beträgt. Ausserdem sind die Werthe V mit 10^8 zu multi-

[1]) Helmholtz, Wied. Ann. 17, p. 30, 1882*. — [2]) Lippmann, Ann. de Chim. et de Phys. [5] 5, p. 515, 1875*.

ren, um sie auf das C-G-S-System zu reduciren. Danach ist C 882.295)/(750.10[16]). Um diesen Werth in elektrostatische Ein-en in demselben System einzuführen, ist er mit dem Werthe v^2 3.10)[20] (vergl. Thl. I, §. 340) zu multipliciren. Da ferner $C = 1/4\pi e$ Thl. I, §. 120), so folgt der Abstand der Flächen der Doppelschicht = 1/35000000 mm [1]).

Enthält die Flüssigkeit Spuren von Alkali, und wird auf einem Queck-ertropfen durch den Strom das Alkalimetall abgeschieden, so ist die pillaritätsconstante an der Contactfläche des gebildeten Amalgams mit Lösung kleiner, als an der des reinen Quecksilbers mit letzterer. Der ecksilbertropfen erniedrigt sich. Bei Unterbrechung des Stroms oxy-t sich das Alkalimetall im Amalgam und der Tropfen erhebt sich eder. Hierdurch wird die oben erwähnte Contraction des Tropfens Wasserstoffabscheidung auf demselben vermindert, um so mehr, je ger das Wasser gestanden und um so länger der Strom gewirkt, je hr Amalgam sich also gebildet hat. So kann bei längerem Durch-ten des Stromes erst die Tropfenhöhe und entsprechend die Capillar-nstante steigen und dann wieder abnehmen. Bei directem Zusatz eines lkalimetallsalzes zur Lösung tritt dies noch viel mehr hervor [2]). 791

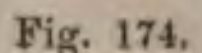
Sind die Capillarspannungen eines kleinen Quecksilbertropfens in rdünnter Säure nach dem Durchleiten eines Stromes mittelst zweier die Säure eingesenkter positiver Elektroden und einer in den Tropfen ngesenkten negativen in Folge verschiedener Stromesdichtigkeit an rschiedenen Seiten verschieden, so bewegt sich der Tropfen nach der ite der schwächeren Spannung, d. h. der grösseren Stromesdichtigkeit.

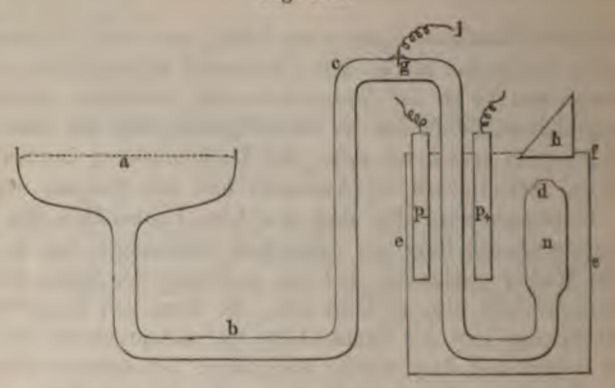
In einer anderen Art hat König [3]) die Veränderung der Oberflächen- 792
pannung des Quecksilbers bei Beladung mit Wasserstoff, resp. mit alka-schen Erdmetallen durch Kräfte studirt, welche im Allgemeinen kleiner aren, als zu andauernder Zersetzung der Lösungen erforderlich sind. in weiterer Glastrichter a, Fig. 174 (a. f. S.), war durch ein Glasrohr bc it einem Glascylinder n von der Fig. 174a (a. f. S.) in natürlicher Grösse ezeichneten Form verbunden. Dieser Apparat war mit Quecksilber gefüllt nd in einen weiteren Glascylinder gesenkt, welcher die zu untersuchende lüssigkeit und zwei Platinelektroden p_- und p_+ enthielt. Durch Ein-nken einer Glasflasche in a konnte das Quecksilber in n gehoben und esenkt werden. Ueber n war ein rechtwinkliges Prisma h aufgestellt, urch welches in horizontaler Richtung die Grösse des Spiegelbildes eines

[1]) Indem W. Thomson (Nature 1, p. 551, 1870*) den Abstand a berech-ete, bis zu welchem zwei mit einander verbundene und dadurch elektrisch ge-dene Zink- und Kupferplatten von der Dicke a einander genähert werden üssen, um eine der freilich nicht bekannten Verbindungswärme des Zinks nd Kupfers gleiche Wärmemenge zu erzeugen, fand er ebenfalls den Ab-and a = 1/30000000 mm. — [2]) Quincke, Pogg. Ann. 153, p. 198, 1874*. — Arthur König, Wied. Ann. 17, p. 1, 1882*.

auf eine Glasplatte aufgeklebten quadratischen weissen Schirmes mit e kreisrunden Oeffnung von etwa 50 mm Durchmesser mittelst eines O thalmometers gemessen werden konnte.

Die beiden Platinplatten p_+ und p_- waren in den Schliessun kreis einer Kette von z. B. zwei hohen Callaud'schen Elementen


Fig. 174.



und B von der Thl. I, §. 724 beschriebenen Form eingefügt, so dass in Folge ihrer gleichen und entgegengesetzten Polarisation zusamm eine polarisationsfreie Elektrode darstellten. Von verschiedenen, von

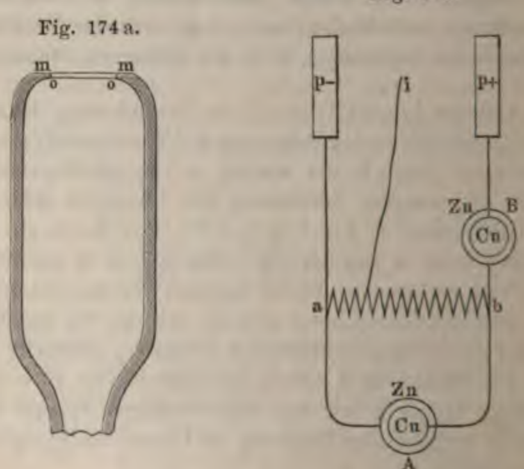


Fig. 174 a.

Fig. 175.

100 Q.-E. von einander entfernten Punkten einer durch einen Rheosta hergestellten Nebenschliessung ab, Fig. 175, zu dem 1000 Q.-E. Widerst haltenden Element A konnte der Strom zu einem Draht i geführt wer welcher in das Rohr g eingeschmolzen war. Man konnte so den Po tialwerth p an der Quecksilberkuppe d berechnen, während der in p_+

[redacted]

'— zusammen gleich Null ist. Für stärkere elektromotorische Kräfte vurde auch noch in i ein Element eingeschaltet. Ein in den Draht i eingefügtes Galvanometer gab dabei keinen Strom an, da die elektromotoische Kraft der Kette kleiner war, als das Maximum der Polarisation .es Quecksilbers.

Die Quecksilberkuppe wurde so eingestellt, dass das Bild des Schirmes am kleinsten erschien, resp. die Ränder des Quecksilbers an der)effnung der Glasröhre vertical standen. Dann kann man aus der Grösse .es Bildes die Krümmung der Quecksilberoberfläche, daraus ihre Oberächenspannung α in Milligrammen pro Quadratmillimeter und die Capillaitätsconstante a^2 von Poisson[1]) oder specifische Cohäsion (Quincke) erechnen. So ergab sich z. B., wenn sich das Quecksilber befand in chwefelsäure ($^1/_{10}$ Proc.):

p =	+ 0,00	0,17	0,34	0,52	0,69	0,86 D
α =	45,17	45,17	44,11	41,39	35,80	30,50 mg/mm
a^2 =	7,203	7,203	7,036	6,601	5,709	4,864 mm²

Schwefelsäure (1 Proc.):

p =	+ 0,00	0,26	0,43	0,60	0,86 D
α =	47,14	47,59	44,21	40,19	32,21 mg/mm
a^2 =	7,347	7,590	7,050	6,410	5,137 mm²

chwefelsäure (5 Proc.):

p =	+ 0,00	0,17	0,43	0,77 D
α =	47,58	47,81	44,77	31,97 mg/mm
a^2 =	7,607	7,644	7,157	5,111 mm²

hlorwasserstoffsäure (5 Proc. an käuflicher Säure):

p =	— 1,00	— 0,66	— 0,31 D
α =	44,39	46,49	48,04 mg/mm
a^2 =	7,080	7,415	7,661 mm²

p =	0,00	+ 0,17	+ 0,34	+ 0,52 D
α =	47,47	46,71	46,28	42,78 mg/mm
a^2 =	7,571	7,449	7,382	6,822 mm²

alpetersäure (1 Proc.):

p =	+ 0,09	0,43	0,69	0,86 D
α =	42,35	41,23	37,50	32,93 mg/mm
a^2 =	6,755	6,576	5,981	5,253 mm²

alpetersäure (5 Proc.):

p =	+ 0,00	0,17	0,43	0,77 D
α =	33,03	33,08	34,23	34,68 mg/mm
a^2 =	5,281	5,288	5,473	5,544 mm²

1) Dieselbe ist doppelt so gross als die von Gauss und Beer benutzte onstante.

Magnesiumsulfat (conc.):

$p =$	— 1,00	— 0,83	— 0,66	— 0,48	— 0,31 *D*
$\alpha =$	29,57	32,85	37,54	41,27	45,88 mg
$a^2 =$	4,812	5,345	6,109	6,716	7,466 m
$p =$	0,00	+ 0,17	+ 0,43	+ 0,60	+ 0,86 *D*
$\alpha =$	51,63	54,23	51,21	48,24	38,83 mg
$a^2 =$	8,402	8,825	8,333	7,850	6,320 m

Natriumsulfat (conc.):

$p =$	— 1,00	— 0,74	— 0,48	— 0,23 *D*
$\alpha =$	32,97	39,02	45,14	46,50 mg/mm
$a^2 =$	5,331	6,309	7,299	7,518 mm²
$p =$	0,00	+ 0,26	+ 0,52	+ 0,86 *D*
$\alpha =$	46,83	47,50	42,37	30,34 mg/mm
$a^2 =$	7,571	7,680	6,850	4,905 mm²

Chlornatrium (conc.):

$p =$	— 0,57	— 0,40	— 0,23 *D*		
$\alpha =$	34,69	39,42	44,02 mg/mm		
$a^2 =$	5,641	6,410	7,536 mg		
$p =$	0,00	+ 0,26	+ 0,52	+ 0,69	+ 0,86 *D*
$\alpha =$	50,56	52,10	50,43	48,04	43,27 mg
$a^2 =$	8,221	8,472	8,200	7,812	7,036 m

Zinksulfat (conc.):

$p =$	— 1,00	— 0,48	— 0,14 *D*	
$\alpha =$	48,36	48,36	48,36 mg/mm	
$a^2 =$	8,030	8,030	8,030 mm²	
$p =$	0,00	+ 0,34	+ 0,69	+ 0,86 *D*
$\alpha =$	48,61	50,32	48,36	45,28 mg/mm
$a^2 =$	8,072	8,356	8,030	7,518 mm²

Frisch bereitete Natronlauge, specif. Gew. 1,05:

$p =$	— 1,00	— 0,74	— 0,48	— 0,31 *D*
$\alpha =$	24,86	30,78	37,72	42,35 mg/mm
$a^2 =$	3,981	4,929	6,040	6,781 mm²
$p =$	0,00	+ 0,26	+ 0,52	+ 0,77 *D*
$\alpha =$	51,49	50,41	47,96	41,94 mg/mm
$a^2 =$	8,243	8,072	7,680	6,716 mm²

Bei einer Reihe dieser Versuche beruht die Polarisation, fall
wirkliche Zersetzung einträte, nicht auf einer einfachen Absche
der Gase, sondern aus den Lösungen der Sulfate von Magnesium
Natrium, aus Chlornatrium, sowie Natronlauge scheiden sich die M
ab, welche theils auf die Lösung wirken, daselbst Hydroxyde bilde

cundär Wasserstoff entwickeln, theils sich mit dem Quecksilber zu nem Amalgam vereinen. Bei Anwendung von Zinkvitriollösung bildet ch wohl nur das letztere. Die Verhältnisse sind also ziemlich complicirt.

Abgesehen von dem Verhalten des Quecksilbers in Natronlauge zeigt sselbe in allen übrigen Fällen bei einem mittleren, für die verschiedenn Flüssigkeiten verschiedenen Werth der Polarisation ein Maximum r Oberflächenspannung, welche nach beiden Seiten hin für die positive d negative Ladung abnimmt. — In Zinkvitriollösung bleibt die berflächenspannung von $p = -0{,}14$ bis $p = 1{,}00\,D$ constant. Dies rfte, da die Potentialdifferenz zwischen der positiven Platinplatte und gativen Quecksilberoberfläche gleich $2\,D$ ist, daher rühren, dass schon ne dauernde Zersetzung des Zinkvitriols und Abscheidung von Zink ntrat, wofür die elektromotorische Kraft $2{,}14\,D$ nach Exner erforerlich ist (siehe weiter unten).

Die Veränderungen des Standes des mit Wasserstoff beladenen Queck- 793
ilbers in einem Capillarrohr, welches über dem Quecksilber mit Schwefeliure gefüllt ist und durch welches ein Strom geleitet wird, sind von . Lippmann[1]) zur Construction eines empfindlichen Elektrometers, des apillarelektrometers, benutzt worden.

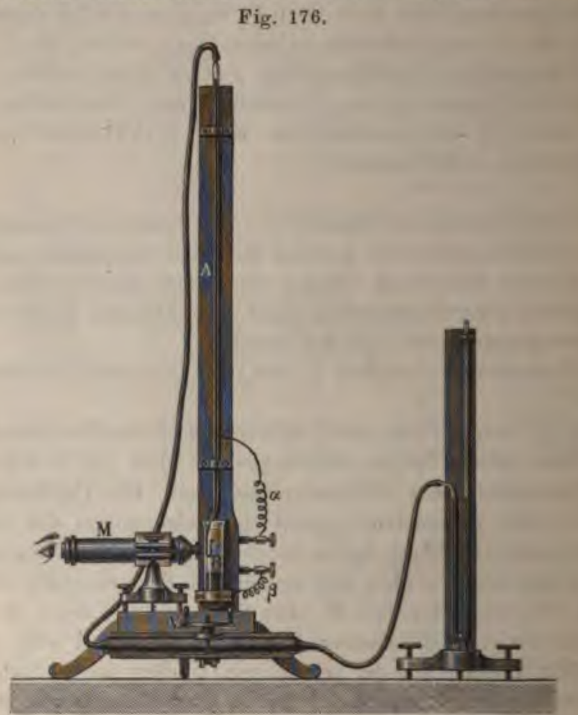
Die Construction desselben in der jetzt gebräuchlichen Form ist die lgende.

Eine 1 m lange, 7 mm weite, beiderseits offene Glasröhre A ist unteralb zu einer feinen Spitze ausgezogen, so dass ihr Durchmesser nur inige Tausendstel eines Millimeters beträgt. Die Capillarspitze muss urz sein, etwa 10 mm lang, damit die Bewegungen des Quecksilbers chnell verlaufen[2]). Diese Spitze taucht nahe an der Seitenwand in ein nten mit Quecksilber, oben mit verdünnter Schwefelsäure ($^1/_3$ des Geichts H_2SO_4) gefülltes Glas B. Die Schwefelsäure muss so concentrirt ein, damit sie stets die Glaswand benetzt. Röhre A wird mit Queckilber gefüllt, welches aus der sehr engen Oeffnung unten nicht ausfliesst. as Quecksilber in A und B ist durch Platindrähte mit den Klemmchrauben α und β verbunden. Der Stand des Quecksilbers in der Spitze er Röhre A wird durch ein Mikroskop mit Mikrometer M beobachtet. nterhalb ist auf dem Stativ des Apparates ein Sack von starkem Kauthuk zwischen zwei Brettern angebracht, der einerseits mit einem Maometer, andererseits mit dem oberen Ende der Glasröhre A verbunden t. Durch Zusammenschrauben der Bretter mittelst der Schraube V ann der Kautschuksack mehr oder weniger gepresst und dadurch der tand des Quecksilbers in der Spitze regulirt werden. Zuerst drückt an ein wenig Quecksilber aus der Spitze heraus, um alle Luft zu ent-

[1]) G. Lippmann, Pogg. Ann. 149, p. 547, 1873*; Compt. rend. 76, p. 1407, 873*; Thèses de Docteur Nr. 365*; Ann. de Chim. et de Phys. [5] 5, p. 494, 875*. — [2]) Lippmann, Beibl. 4, p. 480, 1880*.

fernen, während α und β metallisch verbunden werden. Dann stellt den Atmosphärendruck in A wieder her und stellt das Mikrosko den Meniscus des Quecksilbers ein. Verbindet man nun die mit Quecksilber in der Röhre verbundene Klemmschraube α mit dem tiven, β mit dem positiven Pol einer Säule, so scheidet sich an Quecksilber unten im Rohr Wasserstoff ab und das Quecksilber nach oben in die Röhre A zurück. Dreht man die Schraube V, bi Quecksilber wieder seinen früheren Stand erreicht, so misst der am

Fig. 176.



nometer abgelesene Druck die Potentialdifferenz an den Polen der Da dieser Druck bei einem Daniell'schen Element bis zu 268 mm Q silberhöhe beträgt, kann man mit dem Apparat sehr kleine elektro rische Kräfte messen. — Den Stand des Quecksilbers bei veränder Strömen kann man photographiren und so den Gang derselben fixi

Enthält die Flüssigkeit über dem Quecksilber etwas Alkali, s sich im Quecksilber Alkalimetall, wodurch die Capillardepression vermehrt werden kann (siehe oben).

Bei Anwendung von Lösungen der Cyanide der Alkalimetall eine entgegengesetzte Bewegung des Quecksilbers ein, als bei d

---

[1]) Marey und Lippmann, Compt. rend. 83, p. 278, 1876*.

erdünnter Schwefelsäure und den meisten anderen Lösungen. Bei Ammoiakflüssigkeit zeigt sich kaum eine Bewegung [1]).

W. Siemens [2]) construirt das Capillarelektrometer in der Weise, 794
ass er zwei etwa 3 cm von einander auf einem Brette befestigte Glasöhren durch ein heberförmiges Capillarrohr von etwa $^1/_2$ mm Durchesser, welches schwach nach oben gekrümmt ist, unten verbindet, und n letzterem eine Scala anbringt. Die Röhren werden mit Quecksilber efüllt, und in die Mitte des Capillarrohres ein kleiner Tropfen von verünnter Schwefelsäure gebracht. Beim Durchleiten des Stromes verchiebt sich letzterer, wird aber an zu weiter Bewegung durch die Krümung des Rohres gehindert. Nach einmaligem Gebrauche kehrt der chwefelsäuretropfen auch nach der metallischen Verbindung der Queckllbersäulen nur sehr langsam in seine frühere Lage zurück (wenn sich xydschichten auf der einen Seite desselben auf dem Quecksilber abelagert haben). Durch einen schwachen Gegenstrom kann die Zurückihrung bewirkt werden [3]).

Durch Ableitung von einzelnen verschieden weit von einander ent- 795
rnten Stellen des Schliessungskreises eines Daniell'schen Elementes nd Lippmann, dass die Druckänderungen δ in seinem Capillarelektroeter zuerst nahe proportional der elektromotorischen Kraft V sind; spär folgen sie annähernd dem Gesetze einer Parabel $\delta = const\ V^2$; sie reichen ein Maximum für $E = 0{,}9\ D$, welches gleich $^{147}/_{100}$ des spünglichen Werthes des Capillardruckes ist, und sinken dann, wenn bis auf 2 Daniells steigt.

Die Capillarconstante an der Trennungsfläche des Quecksilbers und r verdünnten Schwefelsäure ist also auch nach diesen Versuchen eine etige Function der elektrischen Spannung an dieser Oberfläche.

Bei sehr schwachen elektromotorischen Kräften kann man die ruckänderungen $\varDelta\delta$ im Capillarelektrometer den Kräften selbst proortional setzen (bis etwa $0{,}8\ D$). Dabei ist unbedingt erforderlich, dass nan vor jedem Versuche durch Luftdruck die Quecksilbersäule aufnd abbewegt und so eine neue Oberfläche herstellt.

Dies ist um so nöthiger, als sich die Quecksilberoberflächen in ler Säure sehr schnell ändern. Werden z. B. die Elektroden α und β des Capillarelektrometers verbunden, wobei die Polarisation verchwindet, wird durch Luftdruck das Quecksilber gerade aus der Spitze erausgedrückt, und dann die Verbindung zwischen α und β unterrochen, so wird schnell das Quecksilber zäher und der Ausfluss

---

[1]) Gore, Proceed. Roy. Soc. 31, p. 295, 1880*; Beibl. 5, p. 456*; auch Proeed. Roy. Soc. 32, p. 85, 1881*; Beibl. 5, p. 611*. — [2]) Werner Siemens, Ionatsber. d. Berl. Akad., Februar 1874, p. 157*; Pogg. Ann. 151, p. 639, 1874*; hnlich Dewar, Nature 15, p. 210, 1877*. — [3]) Siehe auch das Capillarelektroneter für physiologische Zwecke von E. v. Fleischl, Arch. für Anat. u. Physiol. 1879, p. 283*.

hört alsbald auf, tritt aber bei Ve
der ein [1]).

Nach von Hepperger [2]) läss
V im Capillarelektrometer erzeugte
silbersäule darin ist, für Kräfte zwi
die Formel: $\delta = \alpha V(\beta - V^{2/3})$, w
Schwefelsäure abhängige Constante
mum für $V = (3/5\,\beta)^{3/2}$. — Dasselb
säure (1/2) bei einer elektromotorisc

Ist das Quecksilber oxydhalti
abscheidung seine Capillardepression
gehalt kann diese Wirkung sehr ver
wie Graetz [3]) beobachtete).

Für die Anzeige sehr schwache
nach das Capillarelektrometer ein s
bei grosser Vorsicht auch zur Messu

796 Wie vorsichtig man im Gebra
muss und wie man namentlich stet
sorgen muss, zeigen u. a. einige Ve
Apparat war ganz ähnlich constr
(Fig. 173), nur dass das Capillarrohr
dem weiten Rohr verbunden war und
durch einen Heber mit dem seitlich
enthaltenden Gefässe communicirte. D
eine Brückenleitung veränderlicher St
tialdifferenz E an der Quecksilberobe
selben ist die elektromotorische Kraft
nommen. Die dabei erfolgenden Ve
im Capillarrohre (ohne Erneuerung
mittelst eines Fernrohres mit Ocul
Die Einstellungen des Meniscus bei
den Aenderungen von E während de
und nach dem Oeffnen desselben (M_0)
So war z. B. nach einander

$10^3 E$	500	777	333	600
M	134	224	188	249
M_0	85	138	103	109
$10^3 E$	270	90	48	24
M	270	234	216	133
M_0	157	157	119	128

1) Lippmann, l. c. — 2) von H
1880*; Beibl. 5, p. 204*. — 3) L. Graet
an capillaren Quecksilberelektroden. Diss

Die Werthe M und M_0 und auch $M - M_0$ sind also ganz von den
dem Versuch vorhergegangenen Operationen abhängig. Für gleiche
lektromotorische Kräfte ergeben sich dabei oft ganz verschiedene Werthe.
o war z. B., wenn $10^3 E$ constant 333 blieb, nach einander

M	98,2	105,0	108,9	110,9 ...	133,9
M_0	21,0	26,3	26,1	26,3 ...	42,5

Diese Aenderungen treten um so mehr ein, je länger die Schliessung
edauert hat. Steigert man indess die elektromotorische Kraft E in einer
eihe von aufeinanderfolgenden Versuchen regelmässig, so wachsen da-
ei auch im Allgemeinen die Senkungen der Quecksilberoberfläche.

Wurde zuerst die elektromotorische Kraft stetig gesteigert und dann
etig vermindert, so nahm dabei die Capillardepression häufig auch
och zu.

Auch die Flüssigkeit, aus welcher sich die polarisirenden Gase 797
auerstoff und Wasserstoff abscheiden, ist auf die Grösse der Pola-
isation von Einfluss. — Als Poggendorff[1]) zwei mit verschiede-
en Lösungen gefüllte Voltameter durch seine Wippe abwechselnd hinter
nander in einen Stromkreis einschloss, und dann gegen einander verbun-
en in den Schliessungskreis eines Galvanometers einfügte, fand er, dass
isenplatten in einer Lösung von 1 Thl. kohlensaurem Natron in 2 Thln.
Vasser stärker als in Kalilauge polarisirt wurden; auch Platinplatten in
alilauge (1 KOH in 2 Thln. Wasser) stärker als in schwefelsaurem
Vasser ($^1/_{100}$). — Buff (vergl. §. 758) fand ebenso die Polarisation von
latinplatten in Kalilauge = 3,33 D, während sie in verdünnter Schwefel-
äure nur 2,56 D ist. — Bei Anwendung von Platinelektroden in ver-
ünnter Salpetersäure wird ein grosser Theil des Wasserstoffs oxydirt,
nd seine polarisirende Wirkung verschwindet, ebenso in Chromsäure-
ösung u. s. f. — In Lösungen von Salzen kommt hier zu der Polarisa-
on durch die Gase auch die Polarisation durch die Abscheidung der
äure und des Alkalis.

Als Raoult[2]) den Strom einer starken Säule durch einen Zer- 798
etzungsapparat leitete, die eine Elektrode mit einer frischen, in dersel-
en Lösung stehenden durch eine Wippe verband, und die elektromoto-
sche Kraft p mittelst der Oppositionsmethode maass, fand er ($D = 100$):

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. 61, p. 619, 1844*. — [2]) Raoult, Ann. de
him. [4] 2, p. 368 u. 370, 1864*.

Platinelektrode mit Sauerstoff in Schw
Platinelektrode mit Sauerstoff in Salpet
Platinelektrode mit Sauerstoff in concer
Platinelektrode mit Sauerstoff in Kalila
Negative Kupferelektrode in concentrirt
Negative Kupferelektrode in verdünnter
Negative Zinkelektrode in concentrirter
Negative Platinelektrode in concentrirte
Negative Platinelektrode in Salpetersäu

In den zwei zuletzt angeführte abgeschiedene Wasserstoff nicht völ den vorhergehenden Fällen durch ei durch die Herstellung einer ganz Elektrode bedingt ist, mag dahinges

799 Bei abwechselnder Verbindung **Metallplatten und Lösungen mit e** dem Spiegelgalvanometer unter Ein standes in den letzteren Schliessun Magnetspiegels des Galvanometers de Schliessung entsprachen, fand Par Kraft der Daniell'schen Kette D = in Lösungen von

	kohlen-saurem Natron	k s
Kupferplatten	853	
Platinplatten	831	
Palladiumplatten	740	

Blei-, Silber-, Zink-, Messing- u **schen** Lösungen viel geringere Wirk **gen wirkten** ebenfalls schwächer. –

[1]) Parnell, Phil. Mag. [4] 39, p.

ximum der Polarisation noch nicht erreicht. Auch scheidet sich derum an den Platten event. Alkali ab, wodurch die Verhältnisse sentlich geändert werden.

In verschieden concentrirten Lösungen ist die Polarisation ebenfalls 800
schieden. So fand Lenz (vergl. §. 727) bei gleicher Stromesdichtigt die Polarisation von Platinelektroden in:

Schwefelsäure (specif. Gew.)	1,055	1,050	1,015
Polarisation	14,584	14,322	13,356

Die Polarisation nimmt also mit der Concentration zu. Indess könnte eses Resultat auch durch eine Vergrösserung des an der positiven Elekode durch Abscheidung von concentrirter Säure sich bildenden Uebengswiderstandes bedingt sein [1]).

Ebenso wie bei den Lösungen der Salze kann auch bei der Elek- 801
olyse erhitzter und geschmolzener Elektrolyte durch die bscheidung ihrer Ionen eine Polarisation stattfinden. Dies hat Buff [2]) eim Glase gezeigt, welches sich beim Erhitzen zwischen Platinelekoden durch die Abscheidung von Kieselsäure und Sauerstoff einerseits nd Metall andererseits polarisirt. Er hat zugleich die Grösse der hieri auftretenden elektromotorischen Kraft gemessen.

Durch ein innen und aussen von Quecksilber umgebenes Reagirglas urde bei verschiedenen Temperaturen nach einander der Strom von und 4 Bunsen'schen Elementen geleitet, und die Stromintensität an em ersten Ausschlag der Nadel eines gleichzeitig in den Stromkreis einschalteten Galvanometers gemessen. Der Widerstand der 3 und 4 Bunen'schen Elemente konnte als verschwindend klein gegen den des Glas angenommen werden.

Ist die elektromotorische Kraft eines Bunsen'schen Elementes E, ie elektromotorische Kraft der Polarisation des Glases p, der Widerand desselben R, die Intensität des Stromes bei Anwendung der 3 und Bunsen'schen Elemente I_3 und I_4, so hat man die beiden Gleichungen:

$$I_3 = \frac{3E - p}{R}, \quad I_4 = \frac{4E - p}{R}, \quad \text{also} \quad p = E\,\frac{(3I_4 - 4I_3)}{I_4 - I_3}.$$

Daraus ergiebt sich die Polarisation des Glases bei verschiedenen emperaturen:

---

[1]) Die Polarisation, welche Platinelektroden erfahren, die auf Kieselsteine gelegt oder in die Erde eingesenkt sind, rührt theils von der Zersetzung r Feuchtigkeit, theils von der Abscheidung der Ionen des in kleinen Mengen lösten Gesteins her. Die Erscheinungen haben wesentlich ein praktisches teresse. Vergleiche du Moncel, Compt. rend. **82**, p. 1022, 1366, **83**, p. 17, 2, 307, 501, 1876*; auch Dufour, Arch. Nouv. Sér. **26**, p. 35, 1866*. — Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. **90**, p. 264, 1854*.

Temperatur 2
Polarisation 2,

Die Ladung nimmt also mit
Verbindet man das das Gla
Quecksilber nach dem Hindurchl
mit den Enden des Galvanomete
dabei beobachteten Polarisationsst
da die Leitungsfähigkeit des Glase
als die Polarisation abnimmt.

Selbst nach dem Erkalten de
silber, Abwaschen mit Salpetersä
lampe zeigt es bei neuem Fülle
Inneren und ausserhalb des Glas
Galvanometer und Erwärmen ein
den Strom im Glase abgeschieden
sehr hartnäckig daran haften.

802 Bei Anwendung von Flüssigl
Wasserstoff andere Gase a
von Chlorwasserstoffsäure zwisch
werden beim Hindurchleiten von S
die gebildeten Gase polarisirt, nu

Beetz[1]) hat diese Polarisatio
Die elektromotorische Kraft E e
Elementen wurde mittelst der W
sodann in den Stromkreis ein Zer
chem sich an der einen oder ande
wiederum die elektromotorische
apparat bestand entweder aus ein
schen Platinplatten, oder aus ei
Elemente, welches aus zwei M
zwei, durch eine Thonwand getren
ren Falle musste die elektromot
nach der von Beetz gegebenen
den. Die elektromotorische Kraft

$$p = E_1$$

Bezeichnen wir die Polarisa
Wasserstoff u. s. f. durch $Pt_{(?}$, Pt
Beetz erhaltenen Resultate folgen
ren beispielsweise einige von dem

---

[1]) Beetz, Pogg. Ann. 90, p. 42
Lenz und Saweljew (Pogg. Ann.
Unreinheit der angewandten Lösunge
offhaltiger Salpetersäure) ungenaue

össten und kleinsten elektromotorischen Kräfte erhaltene Werthe, und ben sonst nur die Mittel. Alle elektromotorischen Kräfte sind zunächst f die einer Grove'schen Kette $G = 37,26$ bezogen.

1) Zwei Platinplatten in concentrirter Salzsäure. Die Polarisation $= Pt_H + Pt_{Cl}$.

Grove'sche Elemente	E	$E - p$	$Pt_H + Pt_{Cl}$
2	75,0	45,71	29,30
1	27,2	9,31	27,91
Mittel aus allen (6) Beobachtungen			28,83

2) Die negative Platinelektrode des Zersetzungsapparates in concentrirter Salzsäure, die positive Zinkelektrode in verdünnter Schwefelsäure. Der Sauerstoff am Zink wird absorbirt, und die Polarisation ist $= Pt_H$. Die elektromotorische Kraft E_2 der Zersetzungszelle ist:

$$E_2 = Pt \mid HCl \mid H_2SO_4 \mid Zn = 29,10.$$

E	$E + E_2 - p$	Pt_H
73,99	85,73	17,36
35,66	45,56	19,23
Mittel aus allen (5) Beobachtungen		19,08

3) Negative Kupferelektrode des Zersetzungsapparates in Kupfertriollösung, positive Platinelektrode in concentrirter Salzsäure. Die larisation ist Pt_{Cl}. Die elektromotorische Kraft der Zerlegungszelle ist:

$$E_2 = Cu \mid CuSO_4 \mid HCl \mid Pt = 7,88.$$

E	$E + E_2 - p$	Pt_{Cl}
73,30	54,96	10,46
36,76	19,09	9,79
Mittel aus (6) Beobachtungen		10,27

4) Negative Kupferelektrode des Zersetzungsapparates in Kupfertriol, positive Platinelektrode in Chlornatriumlösung. Die Polarisation t Pt_{Cl}. Das Mittel aus (5) Versuchen ergiebt:

$$Pt_{Cl} = 10,81.$$

5) Wie in 4), nur das Chlornatrium durch Chlorkalium ersetzt. Die larisation ist nach zwei Versuchen:

$$Pt_{Cl} = 11,32.$$

6) Bei Ersetzung des Chlornatriums durch Bromkalium und Bromtrium schwankt die Polarisation Pt_{Br} zwischen 6,46 und 7,11. Als ittel aus allen (5) Versuchen ergab sich:

$$Pt_{Br} = 6,89.$$

7) Wird Jodkalium an Stelle des Bromkaliums gesetzt, so folgt als ittel aus (3) Versuchen:

$Pt_I = 3{,}59.$

Vergleicht man die aus diesen Versuchen berechneten Polarisationen des Platins durch Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff mit den elektromotorischen Kräften des mit denselben Stoffen beladenen Platins gegen reines Platin in der Gaskette (Thl. I §. 691), so ist:

Polarisation von Platin durch	$G = 37{,}26$	$D = 1$	Elektromotorische Kraft in der Gaskette	
			$G = 37{,}26$	$D = 1$
Jod (aus Versuch VII) . . .	3,59	0,171	3,36	0,161
Brom (aus Versuch VI) . .	6,89	0,329	6,96	0,323
Chlor (aus Versuch III, IV, V)	10,58	0,505	10,10	0,466
Wasserstoff (aus Versuch II)	19,08	0,910	17,89	0,814
Chlor und Wasserstoff (aus Versuch I)	28,83	1,375[1]	27,99	1,335

Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation der Platinplatten durch Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod sind also den elektromotorischen Kräften dieser Gase in der Gaskette nahezu gleich.

Bemerkenswerth ist, dass die elektromotorische Kraft des an einer negativen Platinelektrode in verdünnter Schwefelsäure abgeschiedenen Wasserstoffs $Pt_H = 1{,}115\,D$ bedeutend grösser ist, als bei der Abscheidung des Wasserstoffs aus Chlorwasserstoff $Pt_H = 0{,}910\,D$. Es wäre möglich, dass dies durch eine, während der Elektrolyse stattfindende Verdünnung der Schwefelsäure an der negativen Elektrode bewirkt würde, wo sich nun die verdünnte Schwefelsäure gegen die concentrirtere im Zersetzungsapparate positiv verhielte.

803 Beim Durchleiten eines Stromes von fünf Bunsen'schen Elementen durch ein Element Kupfer in Kupferchloridlösung, Platin oder Kohle in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so dass sich am Platin oder an der Kohle Chlor abscheidet, ergiebt sich mittelst der Methode von Raoult[2] die elektromotorische Kraft des Elementes mit der Polarisation des Platins mit Chlor $= 1{,}01\ D$, der Kohle mit Chlor $= 1{,}07\ D$. Dieselbe sinkt nach dem Oeffnen des Stromes, selbst wenn die Chlorwasserstoffsäure mit Chlor gesättigt ist, schnell auf $0{,}8\,D$, offenbar, weil das durch den Polarisationsstrom in Folge der Wasserstoffentwickelung vermehrte

---

[1]) Vergleiche auch eine Angabe von Raoult, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 2, p. 370, 1864*. — [2]) Raoult, l. c.

hlor an dem Platin und der Kohle nicht schnell genug durch Diffusion rsetzt werden kann.

Auch Gold- und Silberelektroden in Cyankaliumlösung nehmen nach em Durchleiten eines Stromes eine sehr starke, selbst durch Eintauchen siedendes Wasser nicht zu entfernende Polarisation an[1]).

Es ist von vorn herein klar, dass alle Einflüsse, welche die Polari- 804
tion der Elektroden durch Sauerstoff und Wasserstoff beeinflussen, auch ie analoge Wirkung auf die Polarisation durch andere Gase ausüben.

So ist die Polarisation auch hier von der Stromesdichtigkeit in glei- ner Weise abhängig; ebenso ändert sich die Polarisation, wenn das eine ler das andere der abgeschiedenen Gase sich mit der einen Elektrode erbindet oder in derselben occludirt wird oder durch Auflösung oder erbindung mit einem in der zersetzten Flüssigkeit enthaltenen Körper rtgeschafft wird.

Enthält z. B. Chlorwasserstoffsäure, welche man zwischen Platin- lektroden durch den Strom zersetzt, Chlor, so tritt keine Polarisation er negativen Elektrode durch Wasserstoff ein, enthält sie Wasserstoff, wird die positive Elektrode nicht durch Chlor polarisirt. Man kann beiden Fällen die Abwesenheit der Polarisation nachweisen, wenn an die betreffende Elektrode mit einem dritten, in derselben Flüssig- eit stehenden reinen Platinblech durch ein Galvanometer verbindet. asselbe zeigt dann keinen Strom an.

Aehnliche Beispiele liessen sich leicht in Menge auffinden.

Die verschiedenen bei der Bildung des Uebergangswiderstandes und 805
er Polarisation auftretenden Einflüsse machen sich auch bei folgenden ersuchen geltend. Leitet man eine Reihe von Oeffnungsinductions- chlägen eines du Bois'schen Inductors durch eine concentrirte Stein- lzlösung von einer Platinspitze zu einer Platinplatte oder umgekehrt i verschiedenem Abstand der inducirenden und inducirten Spirale, so berwiegt nach Christiani[2]) bei schwächeren elektromotorischen Kräf- n der Strom von Spitze zu Platte, bei stärkeren der umgekehrte. Wie e Erhöhung der elektromotorischen Kraft des Inductoriums wirkt Ver- inderung der Grösse der Spitze. Auch bei Veränderung des Wider- andes der Leitung zeigt sich, dass der Umkehrpunkt (reciproke Punkt) ir eine Function des Potentials an den Elektroden ist, also zur Um- hr eine ganz bestimmte Potentialdifferenz an den Elektroden erfor- rlich ist.

Bei einzelnen Stoffen, rauchender Schwefelsäure, *NaBr* (1/14), bleibt e Stärke des Stromes von Platte zur Spitze (Platydromie) überwiegend, ngekehrt die Stärke des Stromes von Spitze zur Platte (Oxydromie) bei

---

1) Sinsteden, Pogg. Ann. 76, p. 36, 1849*. — 2) Arthur Christiani, ber irreciproke Leitung elektrischer Ströme etc. Berlin, R. Friedländer, 1876.

$RuCl$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$, Fe_2Cl_6. Lösung von $HgCl_2$ zeigt erst bei sehr grossem Unterschied der Oberflächen der Elektroden Oxydromie. Oxydromie zeigen leicht, aber schwer Platydromie: concentrirte Kupfervitriollösung mit Kupfer- und concentrirte Zinkvitriollösung mit amalgamirten Zinkelektroden, auch concentrirte Salpetersäure.

Die Polarisation allein kann diese Erscheinungen nicht bedingen, da sie sich derselben durchaus nicht regelmässig anschliessen, und so z. B. bei Bromwasserstoffsäure, concentrirter Salpeterlösung, Lösung von Quecksilberchlorid und Jodkalium, Jodammonium die Polarisation durch den platydromen, dem oxydromen Strome folgenden Strom überwiegt. Meist ist bei den Flüssigkeiten, bei denen schwer Platydromie eintritt, die Polarisation nur gering.

Auch die in der Flüssigkeit stattfindenden Veränderungen sind nicht maassgebend, da der reciproke Punkt bei Wiederholung der Versuche, z. B. bei Jodkaliumlösung, ausserordentlich fest liegt.

Die elektromotorische Kraft, bei der die Platydromie über die Oxydromie überwiegt, steigt im Allgemeinen mit wachsendem Moleculargewicht, ebenso bei abnehmender Temperatur. Auch für Ströme von Hydro- und Thermoketten zeigt sich eine analoge Irreciprocität, so beim Durchgang derselben durch Zinkvitriollösung zwischen amalgamirten Zinkelektroden, wobei man an den Schlieren in der Flüssigkeit deutlich die Veränderungen der Dichtigkeit derselben z. B. an der positiven Elektrode wahrnehmen kann.

Die Ursache dieser Erscheinungen dürfte eine doppelte sein. Einmal scheidet sich aus den Lösungen an der einen oder anderen Elektrode eine besser oder schlechter leitende Substanz aus, die Lösung concentrirt sich an der einen derselben, und so ändert sich der Widerstand. Sodann werden die Elektroden polarisirt und die elektromotorische Kraft ändert sich. Hierbei ist stets der Einfluss grösser, wenn die betreffende Substanz von anderem Widerstand, resp. die polarisirende Substanz an der Spitze ausgeschieden wird, als an der Platte. Indem beide Bedingungen in gleicher oder entgegengesetzter Richtung wirken und bei verschiedener Stromesdichtigkeit verschieden schnell anwachsen können, dürfte sich die Umkehrung der Erscheinung ergeben.

Je nach der Schnelligkeit der Lösung resp. Diffusion der an den Elektroden abgeschiedenen Stoffe in der umgebenden Flüssigkeit können die Erscheinungen sehr variiren, welche somit ziemlich complicirten Bedingungen unterliegen [1]).

---

[1]) Christiani schreibt diese Phänomene einem Widerstande zu, der bei dem Uebergange der Elektricität von den Elektroden zu den zersetzbaren Molecülen in der Flüssigkeit auftritt und somit einen besonderen Sprung in dem Potential daselbst erfordert. Findet die Umwandlung der reinen Elektricitätsbewegung in der metallischen Leitung in Molecularbewegung im Elektrolyten nur von der Anode aus statt, wie Christiani annimmt, so finden oxydrome Ströme weniger Molecüle an der Anode als platydrome; daher kann eine gewisse Stromdichte oxydrom einen grösseren Werth haben, als zum Uebergange der Ströme

c. Zeit zum Entstehen und Vergehen der Polarisation durch Gase.

Schon eine momentane Schliessung des primären Stromes genügt, um zwei in schwefelsaurem Wasser oder in anderen Lösungen stehende Platindrähte, welche in den Stromkreis eingeschaltet sind, so stark zu polarisiren, dass sie bei ihrer Verbindung mit dem Galvanometer die Nadel desselben zur Ablenkung bringen [1]). Auch der durch sie hindurch geleitete Schlag einer Leydener Flasche bewirkt dasselbe und die Polarisation nimmt zu mit der Grösse der in der Flasche enthaltenen Elektricitätsmenge [2]) (vergl. §. 543). 806

Bis zu einem gewissen Maximum ist hierbei die elektromotorische Kraft der Stärke der Ladung q der Flasche annähernd proportional, wie die Ablenkungen a des nach dem Durchgange der Entladung mit den Platindrähten verbundenen Galvanometers zeigen. So fand z. B. Henrici

	$q =$ 1	2	3	4	5	6	7	8
Kochsalzlösung	$a =$ 5	10	15	20	25,5	31	36,5	42
Jodkalium	$a =$ 5	11,5	17	23	29	35	41	47

Aehnliche Versuche stellte Becquerel [3]) an, wobei er die Schlagweite s als Maass für die Elektricitätsmengen q nahm.

Er verband unmittelbar nach dem Durchleiten des elektrischen Schlages durch ein Voltameter mit Goldelektroden durch Umschlagen einer Wippe die letzteren mit einem Galvanometer, aus dessen Ablenkungen die der Polarisation proportionale Intensität des Stromes p sich berechnen liess. Er erhielt so:

s	2,26	4,51	6,77	9,02	11,28
a	6,50	13,16	19,00	23,70	30,60

Lässt man in kurzen Intervallen wiederholte Entladungen durch das Voltameter gehen, so nähert sich die Polarisation bald einem Maximum. So war die Ablenkung des Galvanometers nach dem Umschlagen der Wippe bei

---

von der Elektrode auf die elektromotorisch bewegten Theilchen erforderlich ist, platydrom einen geringeren. Dann können stärkere Ströme durch einen Elektrolyten leichter hindurch gehen, wenn die Platte als Anode dient, weniger dichte Ströme umgekehrt, indem in beiden Fällen gerade die richtige Zahl der Molecüle der Elektrolyte in der Nähe der Elektrode vorhanden ist, auf die von jeder Querschnittseinheit die Elektricität übergeht, ohne dass ein Arbeitsverlust durch Stauung (Funkenentladung) eintritt oder die angehäufte Elektricitätsmenge nicht zum Durchgange genügt.

[1]) Schönbein, Pogg. Ann. 46, p. 112, 1838*. — [2]) Henrici, ibid. p. 585*. — [3]) Becquerel, Compt. rend. 22, p. 381, 1846*; auch später Joule, Manchester literar. and phil. Soc. 20. Febr. 1872.

1	2	3	4 Entladungen
10,00	15,50	16,50	18,00

Bei längeren Intervallen verschwindet die Polarisation zwischen je zwei Entladungen, und man erhält dann gleiche Werthe für p, so oft man die Entladung durch das Voltameter leiten mag[1]).

807 Beim Durchleiten constanter Ströme durch einen Zersetzungsapparat bedarf es einer gewissen Zeit, bis die Polarisation ihr Maximum erreicht hat, da dazu der Durchgang einer bestimmten Elektricitätsmenge erforderlich ist.

Die Grösse der Polarisation in den ersten Momenten der Schliessung ist von Edlund[2]) gemessen worden.

Auf einem Brette B, Fig. 177, ist um eine Axe A drehbar ein metallener Hebel AP angebracht, welcher drei Federn def trägt. Den drei

Fig. 177.



Federn entsprechend sind auf dem Brette B drei Scheibchen von Metall ghi so befestigt, dass beim Herumdrehen des Hebels AP in der Richtung des Pfeiles die Federn e und f gleichzeitig auf den Scheibchen h und i schleifen, die Feder d aber das etwas zurückgestellte Scheibchen g erst etwas später berührt, wenn die Federn e und f schon auf der Mitte von h und i stehen. Die Axe A, ebenso wie die Scheiben ghi stehen mit Klemmschrauben in Verbindung. Vermittelst der letzteren wird zwischen der Axe A und dem Scheibchen g eine Drahtspirale und eine Säule von (3) Daniell'schen Elementen eingeschaltet. Zwischen den Plättchen i und h ist eine zweite, über die erste Spirale geschobene Inductionsspirale und ein Galvanometer eingeschaltet. Dreht man Hebel AP in der Richtung des Pfeiles, so wird durch die Federn e und f zwischen h und i zuerst der Kreis der Inductionsspirale mit dem Galvanometer geschlossen. Dreht man den Hebel weiter, so wird gleich darauf der Stromkreis der inducirenden Spirale mit der Säule geschlossen. In dem ersten Kreise wird daher ein Strom inducirt, dessen Intensität i an dem Ausschlage des Galvanometers gemessen werden kann. Dieselbe ist der In-

---

[1]) In Betreff der Erzeugung der Polarisation durch Reibungselektricität vergleiche ferner Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 96, p. 257, 1855*. — [2]) Edlund, Pogg. Ann. 85, p. 209, 1852*.

tensität des Hauptstromes proportional. Bei weiterem Drehen des Hebels AP wird der inducirte Kreis zwischen i und h vor dem Kreise des Hauptstromes geöffnet, so dass beim Oeffnen des letzteren kein neuer Inductionsstrom durch das Galvanometer fliesst. Die Zeit, während welcher die beiden Schliessungskreise gemeinschaftlich geschlossen waren, betrug $^1/_{50}$ Secunde. Schaltet man dann in den Hauptstrom einen Widerstand r ein, bis die Intensität des inducirten Stromes $= i_1$ geworden ist, so erhält man die elektromotorische Kraft E des Hauptstromes wie bei der Ohm'schen Bestimmungsmethode:

$$E = \frac{i\,i_1}{i - i_1}\, r \,.\, const.$$

Wird jetzt in den Hauptstrom ein Voltameter eingeschaltet, so wird dasselbe während der etwa $^1/_{50}$ Secunde dauernden Schliessung bis zu einer bestimmten Stärke polarisirt, und somit die Intensität des Hauptstromes geschwächt. Der inducirte Strom ist daher schwächer. Bringt man durch Aenderung der Widerstände im inducirenden Kreise wiederum die Intensitäten jenes Stromes auf den Werth i und dann durch Einschaltung eines Widerstandes ϱ auf den Werth i_1, so ergiebt sich die elektromotorische Kraft der jetzigen Schliessung:

$$E - p = \frac{i\,i_1}{i - i_1}\, \varrho\ const,$$

wo p die elektromotorische Kraft der Polarisation des Voltameters ist. So findet sich bei verschiedenen Zusammenstellungen, wenn die elektromotorische Kraft einer Daniell'schen Kette $= D$ ist, die in $^1/_{50}$ Secunde erzeugte Polarisation p von

Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure . . .	$p = 0{,}57\ D$
Kupferplatten in verdünnter Schwefelsäure . .	$p = 0{,}36\ D$
Zinkplatten in verdünnter Schwefelsäure . . .	$p = 0{,}24\ D$
Platinplatten in verdünnter Salpetersäure . . .	$p = 1{,}41\ D$
Kupferplatten in verdünnter Salpetersäure. . .	$p = 0{,}62\ D$
Kupferplatten in gesättigter Kochsalzlösung . .	$p = 0{,}24\ D$
Zinkplatten in gesättigter Kochsalzlösung . . .	$p = 0{,}16\ D$

Die Polarisation von Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure erreicht also nach einer $^1/_{50}$ Secunde dauernden Schliessung nur etwa $^1/_4$ des Maximums. — Ferner folgt aus diesen Versuchen, dass nach $^1/_{50}$ Secunde die Polarisation von Kupfer- und Zinkplatten in Kochsalzlösung $^2/_3$ von der Polarisation derselben Platten in verdünnter Schwefelsäure ist.

Die Polarisation von Kupferplatten in Sodalösung wächst nach Parnell (vergl. §. 796) in folgenden Zeiten:

	2	4	6	8	10	16	20 Sec.
auf	75	83	88	92	94	98	100 Procent

des erreichbaren Maximums.

808 Löst man durch Horizontalstellen der Poggendorff'schen Wippe ein in verdünnter Schwefelsäure polarisirtes Platinplattenpaar von der primären Kette, und verbindet nach Verlauf von bestimmten Zeiten durch weiteres Umschlagen der Wippe die eine oder andere der Platten mit einer reinen, in derselben Lösung stehenden Platinplatte zu einem Element, in dessen Stromkreis ein Galvanometer eingefügt ist, so ergeben die Ausschläge, dass mit wachsender Zeit nach der Aufhebung der Verbindung die Polarisation der Platinplatten abnimmt. Nach Beetz[1]) sind die Ausschläge des Galvanometers nach:

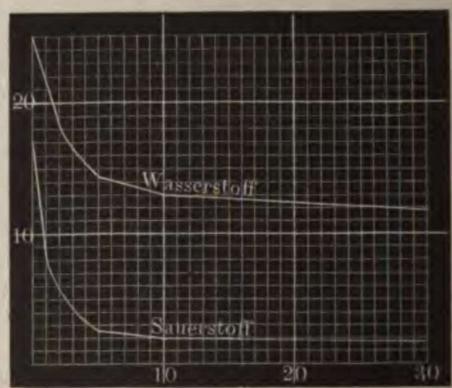
	0	1	2	3	5	10	20	25	30 Sec.
Platte mit O	18,0	8,2	5,7	4,4	2,2	2,0	1,7	1,7	1,7
Platte mit H	25,0	21,6	18,2	16,5	14,3	13,0	12,6	12,2	11,8

Die Fig. 178 zeigt diese Abnahme deutlicher. Als Abscissen sind die Zeiten nach Aufhebung der Verbindung der polarisirten Platte mit der primären Säule, als Ordinaten die beobachteten Galvanometerausschläge verzeichnet.

Die Abnahme der Polarisation der mit Sauerstoff beladenen Platte ist demnach viel schneller, als die der mit Wasserstoff beladenen, da, wenn auch das Wasserstoffgas tiefer in das Platin eindringt und durch die Absorption durch das umgebende Wasser von der Elektrode verschwindet, doch das Sauerstoffgas zugleich auch aus dem ozonisirten in den inactiven Zustand übergeht.

809 Gänzlich verschwindet die Polarisation erst nach sehr langer Zeit. Leitet man z. B. noch nach einem Monat durch ein früher polarisirtes

Fig. 178.



Voltameter, selbst wenn es für sich mit dem Galvanometer verbunden keinen Strom mehr zeigt, einen momentanen Strom eines Inductions-

[1]) Beetz, Pogg. Ann. 79, p. 106, 1850*.

apparates in gleicher oder in entgegengesetzter Richtung wie den polarisirenden Strom, so ist die Intensität desselben im ersten Falle viel kleiner als im zweiten Falle [1]).

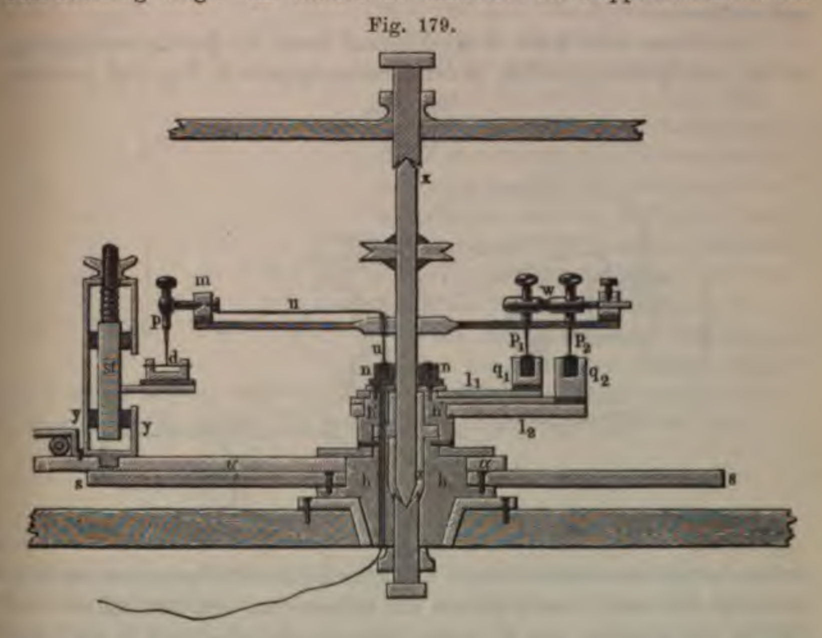
Nach Parnell (vergl. §. 796) sinkt die Polarisation in 20 und 40 Minuten nach Loslösung von der Kette bei 810

Kupferplatten in Kalilauge um resp. . . .	5 und 85 Proc.
Kupferplatten in kohlensaurem Natron resp.	12 und 17 Proc.
Platinplatten in verd. Schwefelsäure resp. .	30 und 43 Proc.

Den Verlauf der Polarisation hat auch Bernstein [2]) mittelst seines Rheotoms gemessen. 811

In der Mitte eines Theilkreises s rotirt eine Axe x, welche ein Rad von Messing trägt. An diesem ist einerseits die Doppelklemme w zur

Fig. 179.



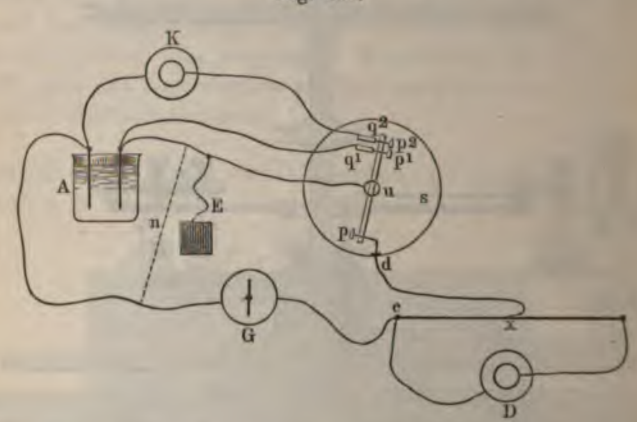
Aufnahme von zwei feinen Stahlspitzen p_1 und p_2, andererseits die Klemme m befestigt, welche die Stahlspitze p trägt. Diese Spitzen sind gegen die Rotationsrichtung etwas nach rückwärts geneigt und gegen dieselbe nach beiden Seiten hin schneidenartig zugeschärft. Auf das Axenlager, welches die Axe x unterhalb umgiebt, sind zwei Messinghülsen h und h_1 aufgeschliffen, von denen h' an zwei Messingarmen l_1

[1]) Saweljew, Pogg. Ann. 73, p. 516, 1848*. — [2]) Bernstein, Pogg. Ann. 155, p. 177, 1875*.

und l_2 zwei rinnenförmige Quecksilbernäpfe q_1 und q_2 von Stahl und *h* eine Schraubenvorrichtung *yst* trägt, vermöge deren ein ⊔förmiges Messingstück gehoben und gesenkt werden kann, über welches ein dünner Kupferdraht *d* in der Richtung des Radius des Kreises *s* ausgespannt ist. Die Spitze *p* wird so gestellt, dass sie bei der Rotation Draht *d* gerade berührt. Durch eine an dem Theilkreise *s* angreifende Mikrometerschraube kann *y* und Draht *d* um einen bestimmten Winkel gedreht werden. Die Spitze *p* ist durch Draht *u* mit einem ringförmigen Quecksilbernapf *n*, und dieser mit einem weiter nach unten führenden Draht verbunden. — Zuerst wurde eine Kette durch diese Drähte, Spitze *p*, Quecksilbernapf *d*, Napf q_1, Spitzen p_1 und p_2 und Napf q_2 geschlossen und die Axe in Rotation versetzt. Dann wurden die Stellungen S_1 und S_2 des den Draht *d* tragenden Stativs beobachtet, bei denen hierbei ein in den Stromkreis eingefügtes Galvanometer einen Strom anzugeben begann und aufhörte.

Der Strom einer Kette *K* wird darauf durch die Quecksilbernäpfe q_1 und q_2 und Spitzen p_1 und p_2 zu der Zersetzungszelle *A*, Fig. 180, geleitet,

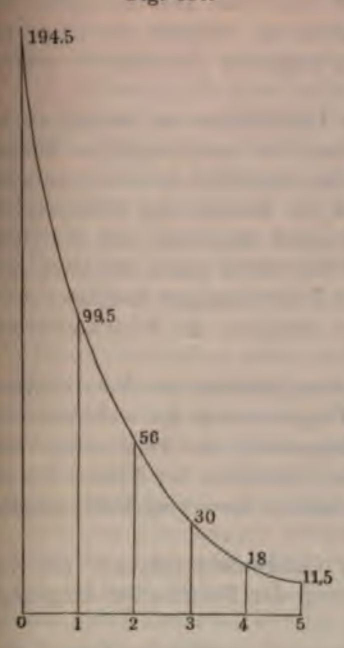
Fig. 180.



welche verdünnte Schwefelsäure ($^1/_{20}$) zwischen Platinblechen enthält. Beliebige Zeit nach dem Abgleiten der Spitzen von dem Quecksilber und Oeffnen des Stromes von *K* (event. schon nach $^1/_{20000}$ Sec.) je nach der Stellung des Drahtes *d* (der später durch eine Quecksilberrinne ersetzt wurde) auf der Peripherie des Rheotoms wird die Zersetzungszelle *A* mit dem Spiegelgalvanometer *G* durch den sich drehenden Arm *u* des Rheotoms und Spitze *p* zu einem Schliessungskreise vereint. Eventuell kann sie auch in den Schliessungskreis einer Wheatstone'schen Drahtcombination nach der Anordnung von E. du Bois-Reymond eingefügt und die elektromotorische Kraft der Polarisation mit der einer Daniell'schen Kette verglichen werden. Eine Leitung *E* zur Erde verhindert unipolare Ladungen. Auch konnte eine Nebenleitung *n* angebracht wer-

len, durch welche die polarisirte Kette dauernd geschlossen blieb. In diese verzweigte sich dann sowohl ein Theil des Hauptstromes wie des Polarisationsstromes. Die Nebenleitung bestand aus einem aus zickzackförmig gebogenen Drähten bestehenden Rheochord, in welchem also keine Inductionsströme auftraten. Auch hier konnte entweder direct die Stromintensität im Zweige *nupdxcG* oder die elektromotorische Kraft darin mittelst der Drahtcombination gemessen werden.

Fig. 181.



Nach diesen Versuchen sinkt die Polarisation vom Moment des Oeffnens des polarisirenden Stromes continuirlich. Ist z. B. die Polarisation unmittelbar nach der Oeffnung gleich 513, so ist sie nach 0,001898 Sec. gleich 507, nach 0,17082 Sec. gleich 462.

Bleibt mittelst der Nebenleitung der Kreis des Polarisationsstromes geschlossen, so fällt die Polarisation viel schneller ab, wie es z. B. Fig. 181 zeigt, in welcher die Abscissen die Zeit (deren Einheit 0,001852 Sec. sind), die Ordinaten die Polarisation angeben.

Die bei Anwendung verschieden starker polarisirender Kräfte erhaltenen Curven zeigen, dass die Abnahme der Polarisation p mit der Zeit in den ersten Momenten der Grösse derselben proportional ist, also

$$-\frac{dp}{dt} = \alpha p \quad \text{oder} \quad log\ nat\ \frac{P}{p} = \alpha t,$$

wo P die Polarisation zur Zeit Null ist. Die $log\ (p_t / p_{t_1})$, wo p_t und p_{t_1} die Polarisationen für zwei auf einander folgende Momente kurz nach der Schliessung bezeichnen, sind bei den verschiedenen Versuchsreihen für die ersten Zeiten auch dem entsprechend nahezu einander gleich. Nach längerer Zeit fällt die Polarisation langsamer ab, als der logarithmischen Curve entspricht.

Wurden die als Elektroden dienenden Platinplatten, welche auf 812
rechteckige Glasplatten gekittet waren, in einem parallelepipedischen Glastrog von 24 mm Breite, 47 mm Höhe und 225 mm Länge, den sie gerade der Breite nach erfüllten, in verschiedenen Entfernungen einander gegenübergestellt, und hierdurch oder durch Einschaltung von Rheostatenlängen die Widerstände der Schliessung geändert, oder wur-

den an Stelle eines Grove'schen Elementes deren zwei zur Erregung des Hauptstromes verwendet, so nahm die elektromotorische Kraft der Polarisation in einem geschlossenen Kreise von gleichem Widerstand und bei gleicher Oberfläche der polarisirten Elektroden um so langsamer ab, je grösser ihr urspünglicher Werth war. Bis zum Maximum der Polarisation erreichte die Geschwindigkeit des Abfalles derselben ein Minimum; bei Verminderung der ursprünglichen Polarisation scheint sie sich einem Maximum zu nähern.

Der Gesammtwerth der Summe der Polarisation von Anfang an bis zu ihrem Aufhören ist nicht proportional der ursprünglichen Polarisation, sondern, wenn letztere grösser ist, erscheint er relativ grösser, was wohl auf die Absorption der Gase im Inneren der Platinplatten zurückzuführen ist, wodurch die Dichtigkeit derselben auf der Oberfläche anfangs vermindert ist. Allmählich treten dann die Gase wieder an die Oberfläche. Diese letzteren Erscheinungen bedingen wohl auch die Abweichungen des Ganges der Abnahme der Polarisation von dem theoretisch berechneten Gesetz.

Wird der Widerstand des Schliessungskreises des Polarisationsstromes vergrössert, dabei aber durch Vergrösserung der elektromotorischen Kraft des Hauptstromes der Anfangswerth der Polarisation constant erhalten, so ist bei gleichbleibender Oberfläche der Elektroden die Geschwindigkeit des Abfalles der Polarisation etwa umgekehrt proportional jenem Widerstande.

Bei Anwendung von concentrirter Chlorwasserstoffsäure als Zersetzungsflüssigkeit erfolgt die Abgleichung der Polarisation langsamer als in verdünnter Schwefelsäure.

Die mittleren Werthe von α in der oben angeführten Formel sind für verdünnte Schwefelsäure und concentrirte Chlorwasserstoffsäure etwa 255,75 und 124,05; sie verhalten sich also annähernd wie 2 : 1.

813 Bei der Elektrolyse von Chlorwasserstoffsäure zwischen Platinplatten untersuchte Macaluso[1]) die Verhältnisse der Polarisation in ihrer Abhängigkeit von der Zeit.

Zunächst bestimmte er die Polarisation durch kleine Mengen Chlor, welche von aussen in die das Platin umgebende Lösung eingeführt waren.

Er füllte zwei Bechergläser, in welche zwei Platinbleche tauchten, mit Chlorwasserstoffsäure. Zu der Säure des einen Gefässes fügte er dann nach und nach einige Tropfen derselben Säure, die aber mit Chlor gesättigt war, und bestimmte die elektromotorische Kraft des Platinbleches in der mit Chlor versetzten Lösung gegen das in der von Chlor freien Lösung, im Wesentlichen nach der Bd. I, §. 632 angegebenen Methode. Es ergaben sich folgende Resultate:

---

[1]) Macaluso, Math.-phys. Ber. d. K. sächs. Ges. d. Wiss. 1873, p. 306.

1. Die elektromotorische Kraft des Platins in einer Lösung von ılorwasserstoffsäure, in welcher sich eine sehr kleine Menge freien Chlors findet, gegen reines Platin, wächst mit der Zeit bis zu einem Maximum.

2. Bei wachsenden Mengen von Chlor, welche der Chlorwasser-offsäure zugesetzt werden, wächst die elektromotorische Kraft bis zu nem gewissen Punkte, etwa bis 0,62 Daniell, von dem an sie nahezu nstant bleibt.

3. Befindet sich das Platinblech beim Hinzufügen der Chlorlösung n Anfang an in der Flüssigkeit, so wächst die elektromotorische Kraft eich von vornherein schnell, nahezu proportional der zugefügten Chlor-enge, und nähert sich dann allmählich einem Maximum.

4. Wird dagegen das Platinblech erst nach dem Zusatz der Chlor-sung in die Flüssigkeit eingetaucht, so wächst die elektromotorische raft bei dem ersten Tropfen der Chlorlösung zuerst langsamer, und erst i den folgenden nähert sich der Gang der Erscheinung dem unter 3 an-gebenen.

Diese Verhältnisse lassen sich aus den Annahmen erklären, einmal, ss die elektromotorische Kraft nur von der Menge des auf der Ober-che des Platins condensirten Chlors, nicht aber von der in der Lösung findlichen Menge desselben abhängt; ferner dass das Platin und das as eine stärkere Anziehung auf das Chlor ausüben, als die Flüssigkeit, d dass endlich diese Anziehung bei dem Platin grösser als beim Glase . Letztere Anziehungen verhalten sich etwa wie 25 : 1.

Sodann untersuchte Macaluso die Polarisation des Platins ırch Chlor, welches elektrolytisch aus Chlorwasserstoffsäure f demselben entwickelt ist.

Wurde in das eine Gefäss das Chlor nicht von aussen hineingebracht, ndern durch einen besonderen Strom elektrolytisch an dem Platinblech geschieden, und die Polarisation nach der erwähnten Methode gemes-n, so ergaben sich die im Folgenden zusammengestellten Resultate. ir wollen dabei der Kürze halber das auf chemischem Wege (aus Man-nsuperoxyd und Salzsäure) entwickelte Chlor, chemisches, und das ırch den Strom abgeschiedene, elektrolytisches Chlor nennen.

1. Die Polarisation eines Platinbleches, welches mit elektrolytischem ılor beladen ist, ist grösser, als die eines mit gewöhnlichem Chlor be-ckten. Diese Polarisation mit elektrolytischem Chlor ist anfangs, wenn ırch eine frische, aber schon mit chemischem Chlor völlig gesättigte Cl-Lösung der Strom geleitet wird, eine Zeit lang constant und ist nur enig grösser, als die des chemischen Chlors. Alsdann steigt sie schnell d nähert sich endlich langsam einem Maximum. Das letztere wird sweilen erst nach mehreren Stunden erreicht.

2. Taucht man eine reine Platinplatte in eine Lösung, in der ıige Zeit vorher elektrolytisches Chlor entwickelt worden ist, so zeigt sie ıe etwas grössere elektromotorische Kraft, als eine in eine Lösung v-wöhnlichem Chlor tauchende Platte. Je länger die Flüssigkeit

Strome durchflossen war, um so kürzer ist die Zeit, die bei erneutem Durchleiten verfliesst, bis die Polarisation zu steigen beginnt.

Aus diesen Resultaten folgt:

3. Das durch den galvanischen Strom an einer Platinplatte entwickelte Chlor besitzt eine stärkere (negative) elektromotorische Kraft, als das auf gewöhnlichem Wege entwickelte Chlor.

4. Die elektromotorische Kraft einer mit elektrolytischem Chlor beladenen Platinplatte gegen eine mit gewöhnlichem Chlor beladene ist im Maximum etwa gleich 0,46 von der elektromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette, während die elektromotorische Kraft einer mit gewöhnlichem Chlor beladenen Platinplatte gegen eine reine Platte in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gleich 0,62 ist. Es verhalten sich also die elektromotorischen Kräfte zwischen einer reinen Platinplatte und einer mit gewöhnlichem Chlor beladenen und zwischen einer reinen und einer mit elektrolytischem Chlor beladenen wie 1 : 1,7.

Versuche über den Einfluss der Concentration der angewandten Salzsäure, der Temperatur, der Zeit der Schliessung des polarisirenden Stromes ergaben:

5. Die Polarisation mit elektrolytischem Chlor steigt in verdünnteren Lösungen schneller zu einem Maximum an, als in concentrirteren Lösungen von Chlorwasserstoffsäure, aber das Maximum der Polarisation durch elektrolytisches Chlor ist in verdünnteren Lösungen unabhängig von der Concentration. Die Anwendung von ganz concentrirter Salzsäure hindert das Auftreten des Maximums der Polarisation durch elektrolytisches Chlor.

6. Bei Anwendung von concentrirter Chlorwasserstoffsäure nimmt die Polarisation durch elektrolytisches Chlor nach dem Oeffnen des dasselbe entwickelnden Stromes schneller ab, als in verdünnterer Chlorwasserstoffsäure.

7. Die Polarisation des mit gewöhnlichem Chlor beladenen Platins vermindert sich zwischen 17° und 100° um 0,062 der elektromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette, dagegen die Polarisation des mit elektrolytischem Chlor beladenen Platins zwischen 16° und 93° um den sehr viel bedeutenderen Werth von 0,449 der elektromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette.

8. Das elektrolytische Chlor besitzt nur unmittelbar an der Platinplatte, an der es entwickelt wird, eine starke elektromotorische Kraft und kann nicht durch Diffusion zu einer zweiten Platinplatte wandern. Nach dem Oeffnen und wiederholten Schliessen des Stromes steigt die Polarisation durch elektrolytisches Chlor zuerst sehr schnell fast bis zu ihrem Maximum an, welches sie dann allmählich vollständig erreicht.

In gleicher Weise hat Macaluso die Polarisation des Platins durch von aussen zugeführten und elektrolytisch darauf entwickelten Wasserstoff studirt. Seine Versuche ergaben:

Die elektromotorische Kraft der Polarisation einer Platinplatte, 814
lche in eine Lösung von Chlorwasserstoff taucht und mit Wasserstoff laden ist, gegen eine von Gas freie Platinplatte, die in eine identische sung taucht, schwankt zwischen 0,63 D und 0,70 D, je nach der veriedenen Concentration der Lösung, und zwar ist sie um so kleiner, je össer die Concentration ist.

Die elektromotorische Kraft der Polarisation einer mit elektrolytisch twickeltem Wasserstoff beladenen Platinplatte, welche in mit Wasserff gesättigte Salzsäurelösung taucht, gegen eine von Gas freie Platte verschieden von der einer mit gewöhnlichem Wasserstoff gesättigten atte. Erstere beträgt 0,94, letztere 0,68 der elektromotorischen Kraft r Daniell'schen Kette. Sie nimmt mit der Zeit der Polarisation zu d erreicht ein Maximum, welches bei geringen Concentrationen unhängig von der Concentration der Lösung ist. Die grössere Concention der Lösung verhindert die Bildung des Wasserstoffs, der diese össere elektromotorische Kraft der Polarisation zeigt.

Die Temperatur hat keinen Einfluss, wenn der polarisirende Strom ark ist, dagegen vermindert sich bei Anwendung von schwachen Strön die stärkere Polarisation, wenn die Temperatur steigt.

Damit die elektromotorische Kraft der Polarisation einer Platinplatte r Maximum erreiche, ist es nöthig, dass die Poren des Platins mit Vasserstoff gesättigt sind, und diese Sättigung kann dadurch hervorbracht werden, dass Wasserstoff entweder direct auf der betreffenden latte oder in der Lösung entwickelt wird, in welche die Platte taucht.

Der elektrolytische Wasserstoff, welcher die obigen Eigenschaften igt, geht in den Zustand des gewöhnlichen Wasserstoffs in sehr kurr Zeit, etwa einer Minute, wieder über, und zwar um so schneller, je ncentrirter die Lösung ist.

Bei der Anwendung von Kohlenelektroden statt der Platinelekoden ergaben sich ganz analoge Resultate, nur stieg die Polarisation leich nach dem Schliessen des polarisirenden Stromes zu einem Maxium an.

Die Ursache der grossen, aber schnell verschwindenden elektro- 815
otorischen Kraft des elektrolytisch entwickelten Chlors und Wasseroffs kann einmal sein, dass sich die Gase an den Elektroden in Atomen bscheiden, und somit in statu nascendi eine grössere Wirksamkeit beitzen, „activer" sind als im gewöhnlichen Zustande, in welchem die Atome u Molecülen vereint sind und wobei es erst einer bestimmten Arbeit bearf, um sie von einander zu trennen und zum Eingehen von Verbindunen zu befähigen. Dann aber treten die Gase bei der elektrolytischen bscheidung in viel innigere Berührung mit dem Stoffe der Elektroden, ls wenn sie nur aus der mit ihnen gesättigten Lösung von denselben ufgenommen werden. Hierdurch kann sich eine viel dichtere Schicht er Gase auf den Elektroden condensiren und stärker elektromotori-

wirken. Mit der Zeit wandelt sich das event. in Atomen abgeschiedene Gas schnell in den gewöhnlichen Zustand durch Verbindung je zweier Atome zu einem Molecül um; auch wird es allmählich in den Elektroden occludirt, um so leichter, da es mit ihnen in innigster Berührung ist. Hierdurch kann die Polarisation schnell sinken.

816 Die Schnelligkeit des Ansteigens und Verschwindens der Polarisation hängt von der Schnelligkeit ab, mit der sich die Dichtigkeit der an den Elektroden elektrolytisch abgeschiedenen Gase auf der Oberfläche der Elektroden ändert. Dieselbe ist also beeinflusst, 1) von der Stromesdichtigkeit, 2) von der etwaigen Löslichkeit der Gase in der elektrolysirten Flüssigkeit, 3) von der Auflöslichkeit, (Occlusion) der Gase in dem Metalle der Elektroden, resp. von der Schnelligkeit der Wanderung derselben von ihrer Oberfläche in das Innere, 4) von dem Einflusse der in dem Elektrolyt etwa vorhandenen, den Strom selbst nicht leitenden Substanzen, welche sich secundär mit den elektrolytisch abgeschiedenen Gasen verbinden und sie somit fortschaffen können.

817 Bei der Elektrolyse des schwach schwefelsauren Wassers zwischen Platinelektroden ist die Löslichkeit der elektrolytischen Gase im Wasser verhältnissmässig gering. Dagegen ist namentlich die Occlusion des Wasserstoffs sehr bedeutend. Wir haben schon §. 616 angeführt, dass sich nach der Beobachtung von Crova eine Platinplatte, welche einen Kasten voll verdünnter Säure in zwei Hälften theilt, und auf deren einer Fläche Wasserstoff elektrolytisch abgeschieden wird, nach einiger Zeit auch mit ihrer Hinterfläche gegen eine frische, ihr in der verdünnten Säure gegenübergestellte Platinplatte elektropositiv verhält. Hier wandert der auf der Vorderfläche abgeschiedene Wasserstoff allmählich durch das Platin bis zur Hinterfläche.

Auch der folgende Versuch beruht auf derselben Ursache:

Verbindet man zwei in verdünnter Schwefelsäure polarisirte Platten nach ihrer Loslösung von der primären Säule durch ein Galvanometer dauernd mit einander, so nimmt bekanntlich sein Ausschlag viel schneller ab, als wenn die Elektroden nur von Zeit zu Zeit vorübergehend mit dem Galvanometer verbunden werden, da sich bei der dauernden Schliessung durch den Strom der polarisirten Platten selbst an der mit Sauerstoff beladenen Platte Wasserstoff und an der mit Wasserstoff beladenen Sauerstoff entwickelt, mit denen sich die polarisirenden Gase verbinden.

Ist auf diese Weise allmählich die Nadel des Galvanometers auf Null gekommen, und öffnet man sodann den Schliessungskreis und schliesst ihn von Neuem, so erhält man wiederum einen Ausschlag der Nadel im Sinne des früheren Polarisationsstromes[1]), indem während des

---

[1]) Schönbein, Pogg. Ann. 46, p. 114, 1839*.

effnens namentlich der im Inneren der negativen Elektrode occludirte Vasserstoff wieder allmählich auf ihre durch den daselbst ausgeschiede-ien Sauerstoff von der Wasserstoffbeladung befreite Oberfläche tritt und ie so von Neuem positiv polarisirt.

Auf demselben Grunde kann es beruhen, wenn man zwischen 81
Platinelektroden einen Strom etwa 10 Minuten hindurchgeleitet hat ind ihn kurze Zeit umkehrt, dass im ersten Moment darauf bei Verbin-ung der Elektroden mit einem Galvanometer die Nadel im Sinn der urch den umgekehrten Strom erzeugten Polarisation ausschlägt, dann ber schnell auf die andere Seite schwingt, sobald die an der Oberfläche bgelagerten, frisch entwickelten Gase verzehrt sind und aus dem Inneren er Elektroden die Gase der ersten Polarisation wieder hervorgetreten ind.

Dauert die zweite entgegengesetzte Schliessung länger, so behält er Polarisationsstrom seine dieser Schliessung entsprechende Richtung nger oder ganz bei, dauert sie zu kurz, so behält er die dem ersten trome entsprechende Richtung [1]).

Auch der folgende Versuch hängt hiermit zusammen.

In zwei durch einen Heber verbundene Gefässe mit verdünnter chwefelsäure wurden Platinelektroden von 0,0065 qcm Oberfläche ge-nkt und durch einen kurz dauernden Strom von drei Daniell'schen lementen polarisirt. In dem Gefässe, welches die mit Wasserstoff bela-ne Platte enthielt, oder in einem dritten, mit letzterem verbundenen efässe befand sich eine dritte indifferente Platinplatte, welche durch ne Wippe nach Loslösung der mit Gas beladenen Platinelektroden von r Säule mit dem einen Quadranten eines andererseits abgeleiteten lektrometers verbunden war, während die mit Wasserstoff beladene lektrode zur Erde abgeleitet wurde. So wurde die Potentialdifferenz vischen den Platten von 2 zu 2 Minuten untersucht. Dabei war zuerst e indifferente Platte elektronegativ, sodann wurde sie schon nach Minuten in steigendem Grade elektropositiv. — Aehnliche Resultate gaben grössere Elektroden.

Auch hier dürfte die geringe, durch kurzen Stromesschluss auf dem latin niedergeschlagene Wasserstoffmenge allmählich in das Platin ein-ringen, von seiner Oberfläche verschwinden, und diese nunmehr elek-onegativer erscheinen, ähnlich wie etwa kleine Mengen des elektrone-tiven Quecksilbers das Zink beim Amalgamiren noch positiver machen.

In einer frischen gasfreien Flüssigkeit erscheint das mit Wasser-off beladene Platin sofort gegen reines Platin elektronegativ, so dass nn die Potentialdifferenz etwa $0,2\,D$ beträgt. Erschütterungen ändern esen Werth nicht. Bei langem Hindurchleiten des Stromes durch die

---

1) Gaugain, Compt. rend. 65, p. 462, 1867*. Aehnlich auch Hankel, Sächs. Ber. 27, p. 321, 1875*; Wied. Ann. 1, p. 439, 1877*.

Elektroden bleibt das dichter mit Wasserstoff beladene Platin dauernd elektropositiv [1]).

819 An diese Versuche schliessen sich unmittelbar einige Beobachtungen von F. Streintz [2]) mit Hülfe der Reibungselektricität an.

Die innere Belegung einer aussen abgeleiteten Batterie wird durch eine Holtz'sche Maschine positiv oder negativ geladen und durch einen 2 m langen, in einer abgeleiteten Blechröhre liegenden, isolirten Kupferdraht, ein Funkenmikrometer, eine U-Röhre voll Wasser mit verschiebbaren Kupferelektroden (zur Vermeidung von Funkenentladungen in der folgenden Zelle), eine Zersetzungszelle voll verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{100}$) mit sorgfältig gereinigten Platinelektroden und ein Spiegelgalvanometer zur Erde entladen. Nach der Entladung wird die dem Funkenmikrometer zugekehrte Elektrode der Zersetzungszelle mit dem einen Quadrantenpaare eines Mascart'schen Elektrometers verbunden, dessen andere Quadranten zur Erde abgeleitet sind. Das Mikrometer und U-Rohr befinden sich, um Vertheilungswirkungen zu vermeiden, in einem geschlossenen Blechkasten. Der Magnetspiegel des Galvanometers hatte durch Vorlegen eines Magnets eine stärkere Richtkraft erhalten. Da der Reductionsfactor des Galvanometers bekannt war, konnte aus dem Ausschlage seines Spiegels die hindurchgegangene Elektricitätsmenge in elektromagnetischem Maasse berechnet werden. Wurde durch Wollaston'sche Elektroden von 0,0065 qmm Oberfläche die Elektricitätsmenge 1854 bis 1894 (mg, mm, sec) mehrere (4) Mal hinter einander geführt, und jedesmal die zeitliche Abnahme der Polarisation beobachtet, so nahm sie nach der ersten Entladung um sehr viel schneller (in 26 Minuten von 1,059 bis 0,75 D) ab, als z. B. nach der zweiten (von 1130 bis 172 D); was offenbar davon herrührt, dass sich das Innere des Platins mehr und mehr mit den Gasen gesättigt hatte.

Wurden die Elektroden vor dem Durchleiten der Schläge durch einen galvanischen Strom polarisirt, die Zersetzungszelle mehrere Tage in sich geschlossen, die Flüssigkeit derselben erneuert und eine Entladung in gleicher Richtung mit dem galvanischen Strom hindurchgesendet, so kehrte sich nach einiger Zeit die am Elektrometer beobachtete Ladung der Elektroden um. Der Grund dürfte hier sein, dass durch den Polarisationsstrom beim Schliessen der Zersetzungszelle in sich die polarisirenden Gasschichten an der Oberfläche des Platins vernichtet waren und der Entladungsschlag von Neuem dünne, der ersten gleichartige Oberflächenschichten erzeugte, welche letztere Gasbeladung sich aber durch Eindringen in das Platin mit der noch von der Schliessung her im Inneren derselben bestehenden ausglich, wo denn der Rest der letzteren von Neuem hervortrat. Je nachdem also das Eindringen oder Hervortreten der elek-

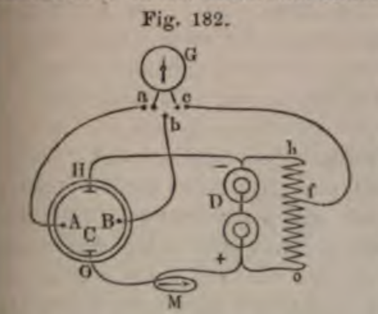
[1]) Streintz, Wied. Ann. 13, p. 659, 1881*. — [2]) Fr. Streinz, Wied. Ann. 13, p. 644, 1881*.

rolytischen Gase in die Elektroden während des Durchleitens des primä-
en Stromes oder während der Schliessung der polarisirten Zelle in sich
chneller oder langsamer stattfindet, kann sich der Verlauf der Bildung
nd des Verschwindens der Polarisation verschieden gestalten.

Den Verlauf der Polarisationsströme bei wechselnder Stromintensität 820
at Helmholtz[1]) näher studirt.

In ein Glas C voll schwach angesäuertem Wasser tauchten zwei ,5 mm dicke, 60 mm lange, bis unter die Oberfläche der Flüssigkeit 1 Glas eingeschmolzene Platindrähte A und B und zwei grosse Platin-latten H und O, welche unter Einschaltung eines Multiplicators M mit iner Säule D von zwei Daniell'schen Elementen (deren Widerstand 2 Q.-E. war) verbunden waren. Ein veränderlicher Punkt f einer 000 Q.-E. haltenden Nebenschliessung ho zu der Säule ebenso wie ie Platindrähte A und B waren mit den Drähten fc, Aa und Bb erbunden, welche mit einem schnell gedämpften Thomson'schen Gal-anometer G in der einen oder anderen Weise verknüpft werden konnten, so dass durch dasselbe entweder nur A oder nur B oder beide mit f oder A und B unter einander communicirten. Die beiden permanent mit Sauerstoff und Wasserstoff beladenen grossen Platinplatten A und B verhalten sich zusammen wie eine unpolarisirbare Elektrode. — Zuweilen wurde auch die Platinplatte O entfernt und statt H flüssiges Zinkamalgam in einem Porcellan-chälchen verwendet, in welches ein bis auf sein Ende mit Glas über-ogener Platindraht tauchte. Die Polarisation von H und O, so wie der rosse Widerstand zwischen beiden bewirken, dass der durch HO fliessende tromesantheil zu vernachlässigen ist. Entsprechend dem Widerstande t dann die Potentialdifferenz zwischen h und $o = 2000/2076 . D$. In er Mitte von ho ist das Potential Null; es wird bei h und o bis ± 1000 ezählt. Wird f mit o verbunden, ist also das Potential in A, $E = -1000$. Vird 8 Tage der Strom bis zur völligen Constanz durch C geleitet, nd dann E auf Werthe zwischen -900 bis 0 gebracht, so vermindert sich ei jeder Verringerung von E die Stromintensität und steigt ebenso bei der Vergrösserung von E ganz vorübergehend ($\pm$ 10 Scalentheile), um ach 2 bis 3 Minuten wieder Null zu sein. Ein sehr schwacher negativer trom (ein Convectionsstrom [vergl. §. 826]) bleibt in Folge der im Vasser aufgelösten Gase bestehen. — Der Draht A verhält sich also anz ähnlich wie ein Condensator von geringer Dicke des Dielektricums.

Fig. 182.



[1]) Helmholtz, Berl. Monatsber. 11. März 1880; Wied. Ann. 11, p. 737, 1880.

Geht aber E durch Null zu positiven Werthen über, so erhält man schon bei $E = + 200$ stärkere Ströme (120 Scalentheile), als bei dem vorherigen gleichen negativen E, die dann erst nach 4 Stunden auf + 30, nach 24 Stunden auf + 10 sinken.

Diese starke Steigerung des Stromes bezieht Helmholtz auf die Occlusion des Wasserstoffs im Platin, wodurch für die Zersetzung des sauren Wassers eine geringere Arbeit erforderlich ist, als ohne dieselbe. Da ein Strom von 100 Scalentheilen Ablenkung in der Stunde 16,4 cmm Wasserstoff liefert, würde die im Platin occludirte Menge während einer Stunde einen Strom von 72 Scalentheilen liefern können.

Nachdem das Platin durch grössere elektromotorische Kräfte mit Wasserstoff beladen ist, tritt bei der Rückkehr auf die frühere Kraft (+ 200) nach einem schnell vorübergehenden negativen Ausschlage eine nochmalige Steigerung des Stromes bis zu 70 bis 90 Scalentheilen ein, die schneller verschwindet, als der frühere Strom (120). Bei wiederholter Anwendung grösserer Kräfte und Rückgang auf $E = 200$ werden diese Nachwirkungen immer kleiner und dauern kürzere Zeit. Bei sehr grossen, lang andauernden Kräften, bei denen das Platin mit Wasserstoff gesättigt ist, zeigt sich die Erscheinung nicht mehr. Geht man auf immer kleinere, resp. negative E zurück, so treten anhaltende und stärkere Ströme auf, als bei Bedadung des Platins mit Sauerstoff, indem der occludirte Wasserstoff allmählich an die Oberfläche dringt und sich mit dem daselbst elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoff vereint. Steigert man dabei den Widerstand, so erhält man nur einen vorübergehenden negativen Ruck der Galvanometernadel, und sofort tritt eine Steigerung der Stromintensität auf die frühere Grösse ein (wohl indem der momentan abgeschiedene Sauerstoff sofort wieder verzehrt wird). Misst man bei vollständiger Beladung der Drähte mit O und H, wo die Polarisation hinlänglich lange unverändert bleibt, den Widerstand, so ist derselbe an dem mit Wasserstoff beladenen Drahte sehr gross (10000 Q.-E.), an dem mit Sauerstoff gering (1400 Q.-E.), indem die Lösung an ersterem immer säurefreier, an letzterem aber concentrirter wird.

821 Blondlot[1]) hat versucht, die Abnahme, welche die Polarisation der Elektroden wegen des Eindringens der Gase in dieselben, die Auflösung und Diffusion in der umgebenden Flüssigkeit u. s. f. schon während der Wirkung des polarisirenden Stromes erleidet, von der ohne diese Abnahme direct in verschiedenen Zeiten erzeugten Polarisation zu sondern.

Um die polarisirende Kette verschieden lange Zeit mit dem zu polarisirenden Voltameter zu verbinden, diente ein Fallapparat. Derselbe bestand aus einem Pendel, welches über ein auf einer Ebonitplatte be-

---

[1]) Blondlot, Compt. rend. **89**, p. 148, 1879*; Beibl. **3**, p. 805*; Thèse de Docteur Nr. 460, Paris 1881*; Beibl. **3**, p. 805, **5**, p. 532*.

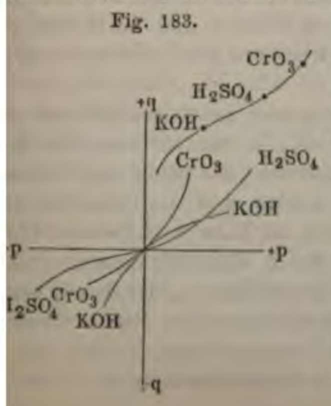
gtes, an verschiedenen Stellen verschieden breites Metallblech hin- und so einen durch seine Stange und letzteres gehenden Strom chieden lange schloss. Hinter dem Metallblech lag, von ihm nur h einen kleinen Zwischenraum getrennt, ein zweites Blech, durch hes beim Auftreffen des Pendels das Voltameter in sich geschlossen le und sich depolarisirte.

Das Voltameter war aus einer grossen halbcylindrischen Elektrode ldet, die an einen mit einer Glasröhre umgebenen Draht von glei- n Metall angelöthet war, und aus einer zweiten spiralig gewun- n, ebenfalls oberhalb in eine Glasröhre eingeschlossenen Elektrode, n Polarisation bei der Grösse der anderen Elektrode allein in Be- ht kam. Die polarisirende elektromotorische Kraft wurde mittelst r Nebenschliessung zu der verwendeten Daniell'schen Kette ver- rt. Die Stromintensität in dem die Kette, den Fallapparat und das ameter enthaltenden Zweige wurde durch ein Spiegelgalvanometer immt.

Wenn die in verschiedenen Zeiten von Null an bei der Erregung Polarisation den Elektrodenplatten durch eine schwache polarisirende e zuströmenden Elektricitätsmengen q als Ordinaten, die Zeiten t bscissen verzeichnet werden, steigt die Curve der q erst sehr schnell, n langsam an und endet in eine sanft ansteigende, fast gerade Linie. verändertem Widerstande bleibt die Stellung der letzteren Geraden, n Gleichung wir $q = a + bt$ schreiben wollen, fast constant. Dem- n würde bei sehr kleinem Widerstande die ganze Curve aus einem icalen, mit der Ordinatenaxe zusammenfallenden Zweig a und der n erwähnten geraden Linie bestehen. In diesem Grenzfalle ist a wahre plötzliche Ladung für die Zeit $t = 0$, und die Werthe bt ent- chen dem Verluste an Polarisation während der Zeit t.

Bei Anwendung verschiedener elektromotorischer Kräfte p wurden denselben entsprechenden wahren Ladungen q bestimmt und die p bscissen, die q als Ordinaten verzeichnet. Die durch den Coordinaten-anfangspunkt gehenden Curven, Figur 183, stellen die Werthe q bei der Polarisation einer positiven oder negativen Platinelektrode in verdünnter Schwefelsäure, in derselben unter Zusatz von $^2/_{10000}$ Chromsäure und in Kalilauge dar.

Fig. 183.



Als Capacität der Elektroden für eine gegebene Polarisation p bezeichnet Blondlot den Werth dq/dp. Derselbe wächst mit wachsendem p erst langsam, dann schneller. Seinen Werth für $p = 0$ nennt Blondlot

die Initialcapacität. Sie ist gleich der Tangente am Anfang der Curve der Ladungen q.

Bei Anwendung der erwähnten und anderer Lösungen, z. B. von Natron, Jodkalium, Chlornatrium, schwefelsaurem Natron, schwefelsaurem Kupfer oder Zink, Chlornickel, Salpetersäure, Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure mit übermangansaurem Kali, und verschiedenen Elektroden von Gold, Platin, Quecksilber (als kleine Elektrode auf einer kleinen Trommel aus Pergamentpapier, als grosse Elektrode in einer flachen Porcellanschale), laufen die Curven der positiven und negativen Polarisation continuirlich durch den Coordinatenanfangspunkt zusammen. Die Initialcapacität ist also unabhängig von der Richtung der Polarisation.

Dagegen ist die Geschwindigkeit der Verluste, welche durch die Tangente an der Ladungscurve dargestellt wird, um so grösser, je kleiner die elektromotorische Kraft ist, welche zur Erzeugung einer dauernden Elektrolyse erforderlich ist. So ist z. B. bei der Polarisation des Quecksilbers durch Sauerstoff die zur Zersetzung des Wassers und Oxydation des Quecksilbers erforderliche elektromotorische Kraft sehr klein, der Verlust ist sehr gross; bei der Polarisation durch Wasserstoff ist die elektromotorische Kraft 1,09 D, der Verlust sehr klein.

Die Initialcapacitäten sind für Platin in H_2SO_4, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $NaCl$, $KJ = 1$, Na_2SO_4 0,96, $NiCl_2 = 1,1$, $Cu(NO_3)_2 = 1,01$, H_2SO_4 verdünnt $+ {}^2/_{10000}$ $CrO_3 = 1,33$, desgl. $+ {}^2/_{10000}$ $KMnO_4 = 1,28$, $NaOH$ und $KOH = 1,50$, verd. $HCl = 0,75$, conc. $HCl = 1,19$.

In sehr verschiedenen Flüssigkeiten haben also die Elektroden gleiche Initialcapacitäten. Dieselben können durch kleine Zusätze von anderen Substanzen sehr geändert werden. Bei verschiedener Initialcapacität sind auch die ursprünglichen elektromotorischen Kräfte zwischen der Elektrode und Flüssigkeit verschieden.

822 Werden die Capacitäten für eine bestimmte elektromotorische Kraft verglichen, so ist bei den untersuchten Lösungen die Capacität von der Natur des Elektrolyten unabhängig, also nur von der elektromotorischen Kraft abhängig.

So wurde ein mit einem Pergamentpapier unten geschlossenes Glasrohr, welches die Drahtelektrode enthielt, in ein weiteres, die grosse Plattenelektrode enthaltendes Glas gesenkt, das Glas und Glasrohr wurden mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und die Capacität gleich 0,935 bestimmt. Dann wurden der Säure im Rohr 0,02 Procent Chromsäure zugesetzt und das Voltameter durch den Fallapparat geladen. (Dasselbe ist ausser der Zeit der Messung geschlossen, der Strom erlischt bald, die elektromotorische Kraft im Kreise ist vorher Null.) Trotz der geänderten Flüssigkeit bleibt dabei die Capacität 0,94.

Derselbe Satz wird noch auf andere Weise bewiesen.

Ist e die elektromotorische Kraft zwischen einer Elektrode und der üssigkeit, so ändert sich dieselbe in der Zeit einmal durch den frei-lligen Verlust $(de/dt)\,dt$; sodann um einen Werth $(de/dq)\,dq$ $e/dq).(dq/dt).dt$ infolge des Durchganges der Elektricität dq. Hier (de/dq) der umgekehrte Werth der Capacität c für die elektromotori-ne Kraft e, (dq/dt) ist die Stromintensität i, also ist $de = (de/dt + i/c)\,dt$. ändert sich die elektromotorische Kraft beim Durchgang des Stromes cht mehr, so ist $de = 0$, also $de/dt = -i/c$. Schliesst man hier ch ein Element Pt | KOH | K_2SO_4 | Pt in sich, bis der Strom in lge des Verlustes gesunken ist, so sind bei Vernachlässigung der Kraft OH | K_2SO_4 die elektromotorischen Kräfte e und e_1 an beiden Elek-den nahe gleich. de ist gleich Null. Soll auch nach dem oben aufgestell Satze die Capacität c an beiden Elektroden die gleiche sein, so muss $/dt + de_1/dt = 0$ oder $d(e + e_1)/dt = 0$ sein. Oeffnet man also n Kreis, so muss die Summe der elektromotorischen Differenzen an den Elektroden eine Zeit lang constant bleiben.

Der Versuch wurde angestellt, indem man die Elektroden der obigen le mit den einen Belegungen zweier Condensatoren von je 1 Mikro ad Capacität verband, deren andere Belegungen mit einander durch en Draht verbunden waren, und dann letzteren unter Einschaltung es Capillarelektrometers mit einer besonderen in die Flüssigkeit [illegible] senkten Platinelektrode verband. Werden die Elektroden mit einander bunden, so nimmt bald das Elektrometer einen festen Stand an, wo die Elektroden im Gleichgewicht sind. Wird nun der [illegible] mentan in sich geschlossen und geöffnet, wobei es auf Null bleibt und n die Brücke zwischen den Elektroden entfernt, so bleibt, entsprechend n obigen Satze, wenn die Elektroden [illegible] ter über 25 Secunden auf Null.

Ganz allgemein bedarf man also, um die elektromotorische Kraft zwi en einer Elektrode und den umgebenden Elektrolyten von einem Werthe einen anderen $e + de$ zu steigern, einer Elektricitätsmenge dq, [illegible] von e abhängt und von der Natur des Elektrolyten [illegible] h der des Metalls) unabhängig ist.

Ebenso ist die dabei ins Spiel kommende Energie $e.dq$ [illegible] von e abhängig, da auch dq/de nur von e abhängt, nicht von [illegible] tur der Elektrolyte.

Dieselben Relationen gelten bei der Integration innerhalb [illegible] nzen für endliche Differenzen. Man braucht stets die [illegible] itätsmenge, um durch eine plötzliche Polarisation [illegible] torischen Kraft e_1 auf eine zweite e_2 zu gelangen [illegible] Natur der Elektrolyte. Dem entsprechend ist die [illegible] entielle Energie der elektrischen Doppelschicht [illegible] der Elektrode und der entgegengesetzten [illegible] des Elektrolyten ebenfalls davon unabhängig [illegible] ktromotorische Kraft bestimmt.

Man kann also die Abhängigkeit der Grösse der Ladung resp. Capacität von der elektromotorischen Kraft für alle Elektrolyte durch eine einzige Curve darstellen (die obere Curve in Figur 183, für welche die Abscissen die elektromotorischen Kräfte, die Ordinaten die Capacitäten bezeichnen), nur hat jeder Elektrolyt auf dieser Curve seinen besonderen Anfangspunkt, dem die normale elektromotorische Kraft zwischen ihm und der Elektrode entspricht.

Mit diesen Resultaten steht unmittelbar im Zusammenhange, dass die Capillarconstante zwischen Quecksilber und einem beliebigen Elektrolyt (z. B. im Capillarelektrometer von Lippmann) stets den gleichen Werth annimmt, wenn die elektromotorische Kraft zwischen dem Quecksilber und der Flüssigkeit auf einen gleichen Werth gebracht ist.

Selbstverständlich können diese Resultate nur so lange gelten, als das elektrolytisch ausgeschiedene Gas nicht sofort verändert, resp. von der Flüssigkeit vernichtet wird, wie z. B. Wasserstoff in sehr stark oxydirenden Lösungen u. s. f.

823 Wird das Galvanometer auf absolute Werthe graduirt, so geben die Versuche u. a., dass die Initialcapacität eines Voltameters mit zwei gleichen Elektroden von Platin, die lange Zeit in verdünnte Schwefelsäure ($^1/_6$) getaucht sind, 0,0388 Mikrofarad ist. Verweilt eine Elektrode längere Zeit im Wasser, so sinkt ihre Capacität allmählich etwa auf $^1/_4$ des ursprünglichen Werthes, der freiwillige Verlust wird sehr schwach. Nach dem Ausglühen erhält sie ihre frühere Capacität wieder, der Verlust ist grösser; die Capacität einer frischen Elektrode ist dann pro Quadratmillimeter 0,1554 Mikrofarad.

824 Von F. Kohlrausch[1]) ist ebenfalls die Capacität eines polarisirten Voltameters resp. die Menge Wasserstoff und Sauerstoff bestimmt worden, welche bei der Ladung desselben auf je 1 qmm der Platinelektroden abgeschieden wird.

In den Schliessungskreis einer Magnetelektrisirmaschine, welche regelmässig nach dem Gesetz einer Sinuscurve ihre Intensität ändernde Ströme liefert, ist ein Voltameter eingeschaltet. Dasselbe besteht aus einer mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Röhre, deren Querschnitt durch zwei 108 qmm grosse blanke Platinelektroden möglichst genau ausgefüllt ist. Kann man annehmen, dass die elektromotorische Kraft der Polarisation innerhalb enger Grenzen proportional der durch das Voltameter hindurchgegangenen Elektricitätsmenge ist, also nach der Zeit t, wenn i die Stromintensität ist, gleich $p\int i\,dt$, wo p die Polarisation durch die Elektricitätsmenge Eins ist, so ergiebt sich die elektro-

1) F. Kohlrausch, Nachr. der K. Gött. Gesellsch. 1872, 25. Sept., p. 453*; Pogg. Ann. **148**, p. 143, 1873*.

torische Kraft des Stromes wie folgt. Es sei die Zeit einer Um-
hung der Maschine $2T$ und die elektromotorische Kraft demnach
$T . sin(\pi t/T)$, wo K eine Constante ist. Das Potential der Spiralen
dem Schliessungskreise auf sich selbst sei v, der Widerstand der
hliessung w. Dann ist

$$E = wi = \frac{K}{T} \sin \frac{\pi}{T} t - v \frac{di}{dt} - p \int i dt,$$

er

$$v \frac{d^2 i}{dt^2} + w \frac{di}{dt} + pi = \frac{K\pi}{T^2} \cos \frac{\pi}{T} t$$

ehe das Capitel Induction). Das vollständige Integral dieser Glei-
ung ist

$$i = \frac{K}{T} \frac{w \sin \frac{\pi}{T} t + \left(p \frac{T}{\pi} - v \frac{\pi}{T}\right) \cos \frac{\pi}{T} t}{w^2 + \left(p \frac{T}{\pi} - v \frac{\pi}{T}\right)^2}$$

$$+ C_1 e^{-\frac{t}{2v}(w + \sqrt{w^2 - 4pv})} + C_2 e^{-\frac{t}{2v}(w - \sqrt{w^2 - 4pv})}.$$

er fallen mit wachsender Zeit t bald die beiden letzten Glieder fort.
hlt man die Zeit nicht von dem Moment $t = 0$, für welchen die durch
Maschine inducirte elektromotorische Kraft Null ist, sondern von
iem um

$$\frac{T}{\pi} \cdot \operatorname{arc\,tg} \left[\frac{1}{w}\left(p \frac{T}{\pi} - v \frac{\pi}{T}\right)\right]$$

ckwärts liegenden Moment, so ist

$$i = \frac{K}{T} \frac{\sin \frac{\pi}{T} t}{\sqrt{w^2 + \left(p \frac{T}{\pi} - v \frac{\pi}{T}\right)^2}}.$$

nn ändert sich also immer noch, wie ohne Extrainduction und Polari-
tion, die Intensität nach dem Gesetze einer Sinuscurve; sie ist aber
hwächer, als ohne diese Einflüsse, nur sind die Zeiten t für das Maxi-
um und Minimum von i verschoben. Nur für die Umdrehungszeit T_0,
r welche $p T_0/\pi - v \pi/T_0 = 0$, d. h. $T_0 = \pi \sqrt{v/p}$ ist, heben sich
Wirkungen der Polarisation und Extrainduction völlig auf. Bei
össerer Umdrehungsgeschwindigkeit ($T > T_0$) ist die Stromintensität
schwächt, bei geringerer ($T < T_0$) wird sie gesteigert.

Diese Resultate hat Kohlrausch geprüft, indem er die Inductions-
röme durch ein Bifilardynamometer leitete.

Setzt man $2T = 1/n$, so ist der Ausschlag des Dynamometers pro-
rtional $(1/T) . \int_0^T i^2 dt$ oder, wenn A eine Constante ist, proportional

$$An^2 \left\{n^2 + \frac{p}{2\pi n} - v . 2\pi n\right\}^{-2}.$$

Ersetzt man das Voltameter durch einen bekannten metallischen Widerstand, so kann aus verschiedenen Versuchen A eliminirt und dann unter Einschaltung des Voltameters w, p und v bestimmt werden. Daraus folgt, dass eine Elektricitätsmenge, resp. Intensität Eins bei Beladung von 108 qmm Oberfläche mit Wasserstoff und Sauerstoff eine elektromotorische Kraft $p = 74800$ hervorbringen würde, wenn die Polarisation der abgeschiedenen Gasmenge oder Intensität proportional wäre.

Die auf 1 qmm der Platinoberfläche durch den Strom Eins in einer Secunde erzeugte elektromotorische Kraft ist also, wenn die Polarisation der Stromesdichtigkeit proportional ist, gleich $108 . 74800 = 8078000$ Siemens-Weber, oder da in diesem Maasse die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes gleich 11,7 ist, gleich 690400 D oder gleich 775200 Volts. Die Polarisation von einem Volt würde also einer Elektricitätsmenge von $1/775200 = 1{,}290 . 10^{-6}$ pro Quadratmillimeter des Voltameters entsprechen. Dächte man sich dieselbe auf den Elektroden wie auf den Platten eines Condensators angehäuft, so wäre seine Capacität gleich 0,129 Mikrofarad (im mg-, mm-, sec-System). Dieser Werth ist von dem von Blondlot nicht allzu verschieden.

Die auf 1 qmm der Elektroden abgeschiedenen Gasmengen sind bei der Polarisation 1 Siemens-Weber $13 . 10^{-11}$ mg Wasserstoff und $103 . 10^{-11}$ mg Sauerstoff, bei der von 1 Daniell $15 . 10^{-10}$ mg Wasserstoff und $12 . 10^{-9}$ mg Sauerstoff, bei der von 1 Volt resp. $13 . 10^{-10}$ mg Wasserstoff und $10{,}7 . 10^{-9}$ mg Sauerstoff.

825 Auch schon Varley[1]) hatte die Capacität eines Voltameters zu bestimmen versucht.

Er verglich die Ausschläge eines Galvanometers, welche durch Entladung eines grossen Condensators von bekannter Capacität bewirkt wurden, mit dem ersten Ausschlag desselben bei seiner Verbindung mit einem polarisirten Voltameter. Letzterer wird, was nicht exact ist, als ein Maass für die entladene Elektricitätsmenge betrachtet.

So findet z. B. Varley, dass zwei Platinplatten von je einem Quadratzoll (645 qmm) Oberfläche bei den polarisirenden elektromotorischen Kräften E die folgenden Capacitäten annehmen:

E	=	0,2	0,4	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6 Volts
C	=	175	210	385	408	467	484	542 Mikrofarads

Eine ebenso grosse Capacität wie diese Zelle bei kleinen elektromotorischen Kräften würde ein Condensator besitzen, dessen Belegungen ebenso gross wären, wie die Elektroden, dessen isolirende Schicht aus

---

[1]) Varley, Phil. Trans. **161**, p. 129, 1872*.

Elektrode dienenden Platindraht) mit Sauerstoff oder umgekehrt mit Wasserstoff gesättigt, so dauerte der durch die Platten geleitete Strom der Daniell'schen Kette lange, oft Wochen lang an, namentlich im letzteren Falle und bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure. — Hierbei verhält sich das Voltameter lange wie ein unpolarisirbares Element. Auch entwickelt dabei zuweilen schon ein Daniell'sches Element im Voltameter Wasserstoff. Bewegt man die Flüssigkeit, wenn schon durch Convection der in der Nähe der positiven Elektrode und in derselben angesammelte Wasserstoff entfernt ist und der Strom schwächer geworden ist, so steigert sich seine Intensität.

Pumpt man dagegen nach Beladung der Elektroden mit Wasserstoff die Luft über dem Voltameter aus und entfernt so die in dem Wasser desselben befindlichen Gase, so bleiben nur die in den Elektroden occludirten Gase zur Verminderung der Polarisation übrig, und eine Bewegung der Flüssigkeit steigert die gesunkene Intensität des Stromes nicht. Der Strom sinkt dann allmählich bis zur Unmerklichkeit herab. Wird hierbei durch schwache Entwickelung von Sauerstoff an den vorher mit Wasserstoff beladenen Platten letzterer partiell zerstört, so dauert der durch das Voltameter hindurchgeleitete Strom des Daniell'schen Elementes kürzere Zeit an; ebenso verläuft bei Verbindung der Elektroden durch einen Multiplicator der Depolarisationsstrom in kürzerer Zeit. Völlig verschwindet indess die Polarisation nur äusserst langsam. So kann in einer gasfreien Flüssigkeit der Depolarisationsstrom Monate lang andauern; indem die im Innern der Elektroden occludirten Gase allmählich an ihre Oberfläche treten, wie ja z. B. auch bei abwechselnder Richtung des polarisirenden Stromes das zuerst an einer Elektrode entwickelte Gas, z. B. Wasserstoff, in dasselbe eindringen und von einer Schicht Sauerstoff bedeckt werden kann; welche Gase bei Verbindung der Elektroden nach einander an die Oberfläche treten.

827 Um die Luft vollständig zu entfernen, pumpte Helmholtz[1]) in einem Element, bestehend aus einer Glasröhre, in welcher sich zwei Platindräthe als Elektroden und daneben eine um einen dünnen Platindraht gewundene Palladiumspirale befanden, und die mit saurem Wasser gefüllt war, die Luft aus, und verwendete dann die Palladiumelektrode als negative, die Platindrähte vereint als positive Elektrode eines Stromes, so dass erstere sich mit Wasserstoff belud. Darauf wurde die Glasröhre zugeschmolzen. Die Spuren Sauerstoff verbinden sich bald mit dem Wasserstoff des Palladiums. Wurden die Platindrähte bei dieser Verbindung oder sonst elektrolytisch mit Wasserstoff beladen, so konnte er durch einen Gegenstrom eines Daniell'schen Elementes entfernt werden. Sind die Platindrähte ganz frei von Wasserstoff, so bringt ein durch sie hindurchgeführter durch eine elektromotorische Kraft von

[1]) Helmholtz, Proceed. Roy. Edinb. Soc. 1880 und 1881, p. 202*.

01 bis 0,001 D erzeugter Strom nur eine sehr schwache Ablenkung einem in die Schliessung eingeschalteten Galvanometer hervor. Die adel kehrt dann gleich auf Null zurück. Wird die Kette ohne Unterechung der Leitung entfernt, so zeigt sich eine der vorhergehenden eiche und gleich lange dauernde, aber entgegengesetzte Ablenkung.

Gleicht sich während der Entladung einer Zelle ein Theil der Lang durch Convection aus, so ist das durch den die Elektroden verndenden Draht hindurchfliessende Quantum Elektricität entsprechend leiner. Die Summe der durch die Convection und durch die normale lektrolyse an den Elektroden abgelösten und verbundenen Gase entpricht den gesammten im Ladungsstrome sich ausgleichenden Elekricitäten. 828

Nimmt man an, dass bei der Polarisirung eines Voltameters aus latinplatten in verdünnter Schwefelsäure zunächst der Wasserstoff in ie negative Platinelektrode nach dem Gesetz der Wärmeleitung eindringt, o kann man nach Witowski[1]) unter Hinzuziehung des Convectionstromes daraus das Gesetz des Verlaufs der Polarisationsströme ableiten. 829

Ist die Intensität des Ladungsstromes zur Zeit t gleich i, so ist $k\int_0^t i\,dt$, wo k eine Constante ist, die in der Zeit t entwickelte Wasserstoffmenge. Ein Theil derselben $s\vartheta$ lagert sich auf die Oberfläche s des Platins, ein anderer dringt in das als unendlich dick zu betrachtende Platin ein. Ist seine Dichtigkeit im Abstande x von der Oberfläche des Platins zur Zeit t gleich ϱ, so ist

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2}$$

nd die gesammte eingedrungene Menge $s\int_0^\infty \varrho\,dx$. Dann muss sein:

$$k\int_0^t i\,dt = s\vartheta + s\int_0^\infty \varrho\,dx$$

nd wenn $(\partial\varrho/\partial x)_0$ der Werth des Differentialquotienten für $x = 0$ ist,

$$i = \frac{s}{k}\frac{d\vartheta}{dt} - \frac{a^2 s}{k}\left(\frac{\partial \varrho}{\partial x}\right)_0.$$

Nach dem Ohm'schen Gesetze ist, wenn E die elektromotorische Kraft der polarisirenden Kette, $m\vartheta$ die der Dichtigkeit der Ablagerung des Wasserstoffs auf der Oberfläche des Platins proportionale Polarisation, R der Widerstand des Kreises ist,

$$Ri = E - m\vartheta.$$

---

1) Witowski, Wied. Ann. 11, p. 759, 1880*.

Eliminirt man i aus beiden Gleichungen und löst die Differentialgleichung unter den Grenzbedingungen, dass ϱ bis zu einem Maximum ϱ_0 anwächst und für $t = 0$ gleich Null ist, so erhält man, wenn t grössere Werthe annimmt, und man zugleich ein Glied β beifügt, welches den nach einiger Zeit constant werdenden Convectionsstrom bezeichnet

$$i = \alpha t^{-1/2} + \beta,$$

wo $\alpha = a \varrho_0 s / k\sqrt{\pi}$, also vom Widerstande des Schliessungskreises unabhängig ist.

Die Versuche wurden mit Platinblechen von 30 bis 400 qcm Oberfläche angestellt, die auf Glasplatten gekittet waren und welche stets in derselben Richtung benutzt und vor jedem Versuche 8 bis 10 Tage zur Depolarisation in sich geschlossen waren. Beispielsweise ist für $E = 1 D$, $R = 200$ Q.-E., $s = 35{,}69$ qcm

t	1	3	5	7	9	11	13	16	20	30	40
i	110	59,1	42	33,9	29,3	26,7	24,6	22,5	20,5	17,4	15,8
i ber.	77	46,2	36,7	31,7	28,4	26,1	24,4	22,4	20,5	17,5	15,7

Für die Berechnung ist $\alpha = 72{,}8$, $\beta = 4{,}2$.

Für grössere Zeiten t stimmt also die Formel mit dem Experimente. Bei verschiedenen Widerständen sollte α constant sein, β ebenfalls nach einiger Zeit. Bei verschiedenen Oberflächen der Elektroden war indess α/s nicht constant, da die Structur des Platins nicht immer die gleiche ist.

Der Entladungsstrom, welcher nach einer während der Zeit ϑ andauernden Ladung beim Ausschalten der primären Kette beginnt, besitzt, wenn α dieselbe Constante wie früher ist, δ eine einem Rest früherer Ladungen entsprechende Constante ist, die Intensität

$$i = \frac{\alpha}{\sqrt{t}} - \frac{\alpha}{\sqrt{t + \vartheta}} - \delta.$$

Auch hier stimmen die Beobachtungen mit der Formel bei grösseren t recht gut.

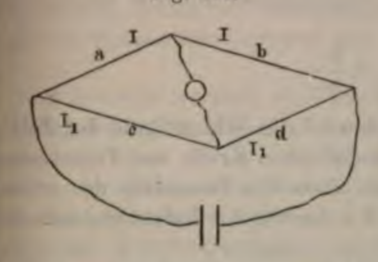
Bei gleichen Widerständen und wachsenden elektromotorischen Kräften E bis zu $E = 2D$ wachsen die Werthe der Constante α, und zwar für schwache elektromotorische Kräfte, bei denen die Occlusion nicht eintreten sollte (wegen der Convectionsströme), indess nicht genügend regelmässig.

830 Leitet man abwechselnd Ströme von sehr kurzer Dauer in entgegengesetzter Richtung durch ein Voltameter, so ist ihre z. B. durch die Erwärmung eines dünnen, in den Stromkreis eingefügten Drahtes gemessene Gesammtintensität grösser, als wenn sie alle in derselben Richtung das Voltameter durchfliessen; dieselbe wird also weniger geschwächt, als die Intensität eines continuirlichen Stromes, weil im ersteren Falle die durch

nen momentanen Strom verursachte Polarisation einen Strom liefert, elcher sich zu dem folgenden momentanen Strom addirt, und dieser e Polarisation zum grössten Theil aufhebt[1]). Mit wachsender Schnellig- eit des Wechsels der Ströme wächst auch ihre Gesammtintensität, da ann die Polarisation zwischen je zwei Strömen weniger verschwindet. isst man daher die Intensitäten der einzelnen Ströme, so findet man ets, dass wenn nach einem momentanen Strom ein gleichgerichteter irch das Voltameter geleitet wird, seine Intensität viel kleiner ist, als e eines in entgegengesetzter Richtung fliessenden[2]). Daher verhält sich n Voltameter gegen abwechselnd gerichtete Ströme eines Inductions- pparates durchaus nicht wie ein metallischer Leiter, in welchem gar eine Polarisation eintritt (vgl. Bd. I, §. 458)[3]).

Die in dieser Weise erzeugte Polarisation kann gleichzeitig mit dem 831
twa entstandenen Uebergangswiderstand mittelst der **Wheatstone**'- chen Drahtcombination gemessen werden, indem man in den betreffen- en Zweig derselben die Zersetzungszelle und eine Drahtspirale einschal- et, in welcher beim Oeffnen und Schliessen der Kette Inductionsströme rzeugt werden, welche den Polarisationsströmen in der Zelle entgegen- aufen. Man fügt in die Brücke ein Telephon ein[4]). Es seien die Wider- tände der vier Zweige des Apparates, während der Strom in der Brücke uf Null gebracht ist, gleich a, b, c, d, die elektromotorischen Kräfte in ihnen A, B, C, D, die Stromintensität in den beiden ersten Zweigen I, in den beiden letzten I_1, dann ist:

Fig. 184.



$$Ia - A = I_1 c - C$$
$$Ib - B = I_1 d - D.$$

Die elektromotorischen Kräfte können herrühren von der Polarisation der Elektroden $-1/k . \int I dt$ und von der Selbstinduction der einge- ügten Spirale $(-p\,\partial I/\partial t)$. Setzt man $I = Fe^{2\pi nit}$, $I_1 = G . e^{2\pi nit}$, vo $i = \sqrt{-1}$ ist, so wird

$$A = -iI\left(2\pi np - \frac{1}{2\pi nk}\right) = -i\alpha I.$$

Wird noch $B = -i\beta I$; $C = -i\gamma I_1$; $D = -i\delta I_1$ in die ileichungen eingesetzt und trennt man den reellen und imaginären Theil, so wird

---

[1]) **De la Rive**, Bibl. univers. Nouv. Sér. **14**, p. 134, 1838*; Archives de électricité **1**, 1841*; Pogg. Ann. **45**, p. 172, 1838* und **54**, p. 480, 1841*. —) **Saweljew**, Pogg. Ann. **73**, p. 516, 1848*. — [3]) **Vorsselmann, de Heer**, 'ogg. Ann. **53**, p. 31, 1841*. — [4]) **Wietlisbach**, Berl. Monatsber. 1879, p. 278*; issertation, Zürich 1879*; Beibl. **3**, p. 651*.

$$ad - \alpha\delta = bc - \beta\gamma$$

und

$$\frac{a\sqrt{1+\left(\frac{\alpha}{a}\right)^2}}{b\sqrt{1+\left(\frac{\beta}{b}\right)^2}} =$$

1. Ist in Zweig a die polari
schwindet der Ton im Telephon, w

$$pk = \frac{1}{4\pi^2 n^2} =$$

2. Ist in a die Zelle, in d die

$$\frac{\delta}{d} = -\frac{\alpha}{a} = \varepsilon \text{ und } \frac{a}{b} =$$

$$p = \frac{1}{2\pi n}\sqrt{xd};$$

3. Sind in a und b inducirend
und p_β, so verschwindet er, wenn

$$\frac{p_\alpha}{p_\beta} = \frac{c}{d}$$

4. und wenn in a und b Zellen
und k_β ist, wenn

$$\frac{k_\alpha}{k_\beta} = \frac{d}{c}$$

Man kann also auf diese Weise
und Spiralen (ad 1) wie die elektro
zweier Zellen k_α und k_β (ad 4), w
inducirenden Spiralen p_α und p_β (ad
ander vergleichen.

Im ersten Fall ist zu beachten
abhängig von der elektromotorisch
grösser dieselbe ist, desto grösser m
tromotorische Kraft der Selbstinduct
durch Einlegen von Eisendrähten in

832 Bei einigen derartigen Versuche
Commutator alternirend gemachten S
den in saures Wasser geleitet und in
noch eine Inductionsspirale eingefüg
Telephon zum Verstummen zu bring
drähte in die Spirale gelegt werden
Kraft zunahm. Der Widerstand bli

derstand bildet sich also nicht aus. Im Fall 2 musste ganz entspre-end der Vermehrung der Polarisation das Verhältniss d/c bei wach-nder Eiseneinlage vergrössert werden. — Bei amalgamirten Zinkelektro-n in Zinkvitriollösung war in die Hauptleitung ein Daniell eingefügt, dass nur ein kleiner Theil des Stromes durch die Zelle ging; in die ückenleitung ein Galvanometer, welches durch Einstellung der Brücke f Null reducirt wurde. Dabei wuchs sowohl bei constanten wie In-ctionsströmen scheinbar der Widerstand der Zelle; bei ganz concen-rter Lösung und sehr schwachen Strömen weniger. Das Telephon r nicht ohne Eiseneinlage im Fall 1 zur Ruhe zu bringen. Die Zelle sitzt also eine gewisse elektromotorische Kraft, die beim Durchgang s Stromes langsam abnimmt und vielleicht von Concentrationsänderun-n herrührt. Im Fall 2 nimmt entsprechend anfangs der Widerstand d und steigt mit steigender Eiseneinlage. — Bei sehr schwachen har-nischen durch eine Stimmgabel erzeugten elektrischen Schwingungen 40 in der Secunde) ist das Verhalten der amalgamirten Zinkelektroden Zinkvitriollösung ganz das der Platinelektroden in verdünnter Schwefel-ure. Es war keine Eiseneinlage im Fall a), wohl aber bei Einschaltung nes Daniell's in denselben Zweig mit der Zelle erforderlich. Die erbei erzeugte Veränderung wirkt lange nach. Der Widerstand der lle, gemessen durch das Galvanometer und das Telephon, welche ide event. gleichzeitig in die Brückenleitung eingefügt sind, erweist ch durch letztere Methode stets etwas grösser, was eine elektromoto-sche Kraft an den Elektroden anzeigt. Die Widerstandsangaben nähern ch mit wachsender Capacität der Elektroden immer mehr einander.

Wir haben erfahren, dass zur dauernden Zersetzung der verdünn- 833
n Schwefelsäure zwischen Platinelektroden eine bestimmte elektro-otorische Kraft nöthig ist. Wird ein Voltameter mit einer Kette von ringerer elektromotorischer Kraft E verbunden, so kann die Kraft der larisation nur bis zur Grösse E anwachsen. Dabei verschwindet in lge der §. 816 erwähnten, die Polarisation beständig verändernden rsachen der Strom nie vollständig.

Da die derartige Zersetzung des (sauren) Wassers eine Wärmemenge fordert, welche der Verbindungswärme seiner Ionen gleich ist, muss ch die elektromotorische Kraft der Säule, welche der Wärmeproduc-n in ihr während der Lösung eines Aequivalents des positiven Metal-s entspricht, mindestens einer gleichen Wärmemenge äquivalent sein, n eine dauernde Wasserzersetzung bewirken zu können (s. w. u.)[1].

Man hat deshalb wohl angenommen, dass diese Polarisation durch hwächere Kräfte durch die Richtung der Wassermolecüle bedingt sei,

[1]) Dass übrigens schwächere elektromotorische Kräfte auch schon sichtbare asserzersetzung hervorrufen können, haben wir bereits §. 742 erwähnt und erden später darauf zurückkommen.

welche ihre positiven Wasserstoffatome je nach der Stärke der wirkenden elektromotorischen Kraft mehr oder weniger stark der negativen, ihre elektronegativen Ionen der positiven Elektrode zukehren, ohne dass jene Atome sich wirklich von einander trennen. In dieser Weise würde das Wasser wie ein Dielektricum und die Zersetzungszelle wie ein Condensator wirken, dessen Belegungen die Elektroden sind. Dabei würde dann gerade die von aussen den Elektroden zugeführte Ladung durch die Ladung der Ionen des Wassers compensirt[1]).

Aehnlich verhielten sich andere Elektrolyte.

834 Verbindet man nach der Polarisation die Elektroden durch ein Galvanometer, so fliessen die auf den Elektroden aufgehäuften Elektricitäten durch dasselbe zu einander hin und eine gleich grosse Menge der entgegengesetzten Elektricitäten gleicht sich in dem Elektrolyten in umgekehrter Richtung aus. Der Ausschlag des Galvanometers, welcher bei fortgesetzter Beobachtung die gesammte bei der allmählichen Depolarisirung entladene Elektricitätsmenge misst, giebt nach obiger Vorstellung ein Maass für die Capacität der Zersetzungszelle bei jeder einzelnen zur Polarisirung verwendeten Kraft.

In dieser Beziehung hat eine polarisirte Zelle Aehnlichkeit mit einer Leydener Flasche; auch ist ihre Capacität wie die der letzteren cet. par. proportional der Oberfläche der Elektroden; indess ist sie unabhängig von dem Abstand derselben, aber abhängig von der Potentialdifferenz der ladenden Säule, was bei der Leydener Flasche nicht der Fall ist. Während bei der Leydener Flasche die Potentialdifferenz sehr bedeutend sein kann, dabei aber die Elektricitätsmenge und die Capacität klein, ist die erstere bei einer polarisirten Zelle klein und dagegen die ladende Elektricitätsmenge resp. die Capacität sehr gross[2]).

835 Etwas abweichend von obiger Vorstellung hat zuerst Varley[3]) das polarisirte Voltameter als einen Condensator betrachtet, bei welchem die Gase an den Elektroden als isolirende Zwischenschicht zwischen den ersteren und dem Elektrolyten wirkten. Danach stellte die geladene Zersetzungszelle ein System von zwei Condensatoren dar, deren Belegungen resp. die beiden Elektroden und der Elektrolyt bildeten.

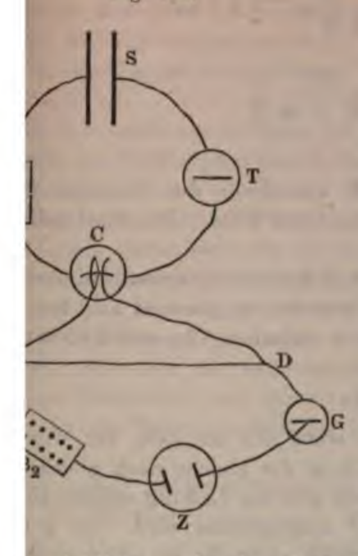
836 Die Ansicht, dass eine Zersetzungszelle wie ein Condensator wirkt, hat namentlich Herwig[4]) aufrecht zu erhalten versucht und dabei auch die polare Einstellung der Molecüle des Elektrolytes hinzugezogen.

---

[1]) Helmholtz, Pogg. Ann. **150**, p. 483, 1873*. — [2]) Maxwell, Treatise **1**, p. 322, 1873*. — [3]) Varley, Phil. Trans. **161**, p. 129, 1872*. — [4]) Herwig, Wied. Ann. **2**, 566. 1867*.

leitete den Strom einer Batterie S (Fig. 185) einiger Grove'-emente durch eine Tangentenbussole T, eine Siemens'sche ndsscala B_1 und einen Commutator C, welcher durch einen D von kleinem Widerstand (0,1 Q.-E.) geschlossen war. Von den Enden des letzteren führte eine Leitung durch eine zweite Widerstandsscala B_2, die Zersetzungszelle Z und ein Spiegelgalvanometer G. Letztere Leitung hatte einen mehr als 1000 mal grösseren Widerstand als AD, so dass die Potentialdifferenz in Folge des Stromes im Kreise $STCDACB_1S$ an den Enden von AD kaum durch den Widerstand des Zweiges AB_2ZG beeinflusst wurde. Je nach der Stellung des Commutators wird die Zelle Z bei beliebiger Potentialdifferenz geladen oder entladen.

Fig. 185.



Ist i die aus dem Ausschlage des Spiegelgalvanometers berechnete Intensität des Ladungsstromes zur Zeit t, E die pri-entialdifferenz in A und D, Q die durch die Ladung erzeugte differenz in Z, R der Drahtwiderstand des Kreises AB_2GZD,

$$i = \frac{E - Q}{R}.$$

t etwa noch ein Theil der Elektricitäten durch Convection durch hindurch (also indem das Wasser derselben Luft enthält) und etwa dabei den „Convectionswiderstand" w, welcher von dem tischen Widerstand während der wirklichen Zersetzung durch Ströme verschieden ist, ist endlich c die Capacität der Zelle,

$$i - \frac{Q}{w} = c\frac{dQ}{dt}.$$

für $t = 0$ auch $Q = 0$ ist, so folgt aus beiden Gleichungen

$$i = \frac{E}{R + w}\left[1 + \frac{w}{R} e^{-\frac{t}{c}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{w}\right)}\right] \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{I)}$$

$t = 0$ ist $i_0 = E/R$, für $t = \infty$ ist $i_\infty = E/(R + w)$. Werden Intensitäten durch die constanten Ablenkungen der Nadel aus-so ist $i_\infty - i_0 = Ew/R(R + w)$ und $w = R(i_\infty - i_0)/i_\infty$.

Für den Entladungsstrom ist

$$-i = -\frac{Q}{R}; \quad -i - \frac{Q}{w} = c\frac{dQ}{dt},$$

also

$$i = \frac{E}{R+w}\,\frac{w}{R}\,e^{-\frac{t}{c}\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{w}\right)} \quad \ldots\ldots \quad \text{III)}$$

Für $t = 0$ ist

$$i_0 = \frac{E}{R+w}\,\frac{w}{R} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{IV)}$$

also, wie oben, gleich $i_\infty - i_0$.

Bei allen Versuchen lag E innerhalb der Grenzen 0,002 bis 0,306 Grove, R zwischen 104 bis 3854 Ohm. Die Plattendistanz betrug 2 bis 80 mm.

Für die Dauer des Ladungs- und Entladungsstromes nimmt Herwig jedesmal w bei jedem einzelnen Versuche als constant an; bei den verschiedenen Versuchen ändert sich w zwischen 724 und 47500 Ohm[1]).

837 Dann folgt aus den Versuchen:

Die Capacität c wächst sehr stark mit der Zeit; ihr Werth ist im Entladungsstrom im Wesentlichen der gleiche nach gleichen Zeiten, wie im Ladungsstrom, so dass also alle zur Ladung erforderliche Elektricität bei der Entladung wieder ausgeglichen wird. Da Q für beide Ströme entgegengesetzt, c aber gleich verläuft, so soll c nicht von der Grösse der elektromotorischen Kraft, sondern von der Schnelligkeit des Ladens und Entladens abhängen, so dass eine grössere Schnelligkeit eine kleinere Capacität bedingt.

In allen diesen Erscheinungen sieht Herwig den Nachweis dafür, dass sich bei der Elektrolyse die Molecüle des Elektrolyten drehen, indem sie ihr negatives Ion der positiven, ihr positives der negativen Elektrode zuwenden. Der Drehung sollen, ähnlich wie dies bei der Einstellung der magnetischen Molecüle stattfindet, innere Widerstände entgegenstehen, so dass sie mit Anwachsen der primären elektromotorischen Kraft an den Elektroden sich immer mehr mit ihren Ionen in die der Verbindungslinie der Elektroden entsprechende „axiale" Lage einstellen. Ist letztere erreicht, so ist auch das Maximum der Polarisation erreicht, stärkere primäre Kräfte bewirken eine Trennung der Ionen.

---

[1]) Bei der Einführung des Gliedes Q/w in die Formeln dürfte es doch fraglich sein, ob die durch Convection fortgeführten Elektricitäten der Ladung Q der Elektroden auch nur annähernd proportional gesetzt werden dürfen, einmal, weil die Ladung Q nicht allein an der Oberfläche der Elektrode verweilt, dann weil auch nicht anzunehmen ist, dass der nur in einer ganz bestimmten Menge im Elektrolyt gelöste Sauerstoff sich stets mit einer der Ladung Q, d. h. der an der positiven Elektrode abgeschiedenen Menge Wasserstoff proportionalen Menge verbindet und durch neuen Sauerstoff ersetzt wird.

den Elektroden selbst sollen die Drehungen unter günstigeren Be-gungen stattfinden, als im Innern der Flüssigkeit. Da nun die Pola-tion von der Schnelligkeit der Ladung abhängen soll, so soll auch die ehung der Molecüle eine gewisse Zeit brauchen. Da ferner nur bei er continuirlichen Flüssigkeit die Ladung und Entladung erfolgt, so len sich die Molecüle der ganzen Flüssigkeitsschicht dabei hin- und rdrehen. Bei der Entladung einer polarisirten Zelle sollen sich die olecüle in ihre Lagen zurückdrehen.

Wenn nun auch anzunehmen ist, dass eine derartige Einstellung 838
r Molecüle des Elektrolyten stattfindet, so ist es doch sehr fraglich, ob der Lösung, in welcher wir uns die Molecüle als frei beweglich zu nken pflegen, besondere Richtkräfte existiren können, die sie in be-immten Lagen festhalten und ob die Molecüle sich mit ihren Ionen cht sofort vollständig in die axiale Lage einstellen. Die Erscheinun-n aber, welche Herwig auf diese hypothetische, durch einen intra-olecularen Widerstand bedingte Einstellung der Molecüle zurück-hrt, lassen sich aus der experimentell nachweisbaren Occlusion der se in den Elektroden und ihrem allmählichen Fortwandern von der erfläche in das Innere, sowie der Lösung in dem Elektrolyten ab-iten [1]).

Indem immer grössere Quantitäten der Ionen, z. B. des Wasser-offs [2]), in die Elektroden eindringen, wächst die Capacität; findet das La-n schnell statt, so sättigt sich schnell die Oberfläche des Platins, z. B. it Wasserstoff, das erreichbare Maximum der Polarisation ist eingetreten, ährend in das Innere des Platins noch wenig Wasserstoff eingedrungen t. Die Gesammtsumme der Polarisation, welche der ganzen Quantität s Wasserstoffs in der Elektrode entspricht, ist also bei schnellem Laden einer.

Aus der Occlusion leitet sich auch eine Reihe anderer Resultate von 839
erwig ab, von denen wir nur einige erwähnen.

1) Meist ist abwechselnd vom Normalen die Capacität im Ladungs-rom anfangs grösser als im Entladungsstrom und später umgekehrt, dass die Gesammtintensität beider Ströme die gleiche ist. Daraus ird auf eine leichtere anfängliche Drehung der Molecüle durch den adungsstrom und eine remanente Drehung geschlossen, wodurch der ntladungsstrom schwächer wird.

Es ist klar, dass zuerst, wenn sich durch den Strom der Wasserstoff grosser Dichtigkeit auf der Elektrode angesammelt hat, das Einwan-ern in dieselbe schneller erfolgt, als nachher, und so die Capacität im

---

[1]) G. W. — [2]) Wir wollen im Folgenden immer nur den Wasserstoff er-ähnen; *in geringerem Grade gilt* dasselbe von den anderen Gasen. Auch *ollen wir die Occlusion mit* der Lösung in dem Elektrolyten zusammenfassen.

Ladungsstrom zuerst grösser ersch
im Entladungsstrom erfolgen mus
der Elektrode vom Gase entblösst
occludirte Gas wieder heraustritt.

2) Häufig ist bei wiederholte
stärker, während die Entladungss
Erhöhung der Beweglichkeit der I
wenn durch den ersten Entladun
depolarisirt ist, in ihrem Inneren no
Sauerstoff angehäuft sein und so d
Ladungsstrom entwickelte Wassers

3) Dabei findet Herwig oft
zwischengeschalteten Entladungen
muthet deshalb eine nach einer be
permanente Drehung der Molecüle
beruht auf der im Inneren der E
mit Gas.

4) Dass mit wachsender elek
resp. Capacität der beladenen Elektr
namentlich in der ersten Zeit der St
Abfall der Beladung der Elektroden
Gase schneller eindringen und die
aufnehmen kann. — Herwig hatt
motorischer Kraft gesteigerte Wech
cüle gefolgert, welche sich dadurch
stellen sollten.

Dass bei Verminderung des ä
Stromintensität aus denselben Ur
schnelleren Eindringens zunimmt, i

5) Bei Annäherung der Elekt
Elektrolyt wird die Capacität anfa
der Convectionswiderstand w dabei
widerstand derselbe bleibt. Hierau
Einstellung der Molecüle bei gering
diese Erscheinung auf der geringer
durch sie sich in der Nähe der Ele
sen sättigt. Treten die Gase bis z
über, so könnte nachher die Polaris

840 Auf dieselben Verhältnisse läss
zellen gegen sehr kurz dauernde St
führen. So bestimmte Herwig[1]
durch einen einzelnen Oeffnungs-

[1]) Herwig, Pogg. Ann. 159, p.

nsapparates, in dessen Kreis ein Voltameter eingeschaltet war, und
setzte letzteres durch Drahtwiderstände, um den Widerstand des Vol-
meters zu messen.

Er leitete sodann durch die Drahtwiderstände den Strom einer so
ossen Grove'schen Säule, dass die Intensität dieselbe wurde wie vorher,
id konnte auf diese Weise die von den Inductionsströmen beförderte ge-
mmte Elektricitätsmenge bestimmen. Als Flüssigkeiten wurde käuflicher
lkohol, Gemenge von Alkohol und Wasser, Alkohol und Aether und
lkohol-Terpentinöl, auch sehr verdünnte Zinkvitriollösung zwischen
atin- und amalgamirten Zinkelektroden verwendet. Er fand, dass bei
achsender elektromotorischer Kraft der Induction, bei Abnahme des
erschnitts der Flüssigkeit und bei Zunahme ihrer Länge der speci-
che Widerstand der Flüssigkeit scheinbar abnimmt. — Dies beruht
ohl darauf, dass die elektromotorische Kraft der Polarisation bei dich-
ren Strömen sich einem Maximum nähert [1]) und bei längeren Flüssig-
itsschichten relativ weniger Einfluss auf die Bestimmung ausübt. —
ass bei wiederholtem Durchleiten desselben Stromes der Widerstand
heinbar wächst, beruht ebenfalls auf einem Anwachsen der Oberflächen-
ladung, nachdem sich schon das Innere der Elektroden mit Wasserstoff
ehr und mehr erfüllt hat. Bei einem kleinen Inductor durchfliesst die
lektricität den Schliessungskreis schneller; also selbst bei gleicher
lektricitätsmenge ist wegen des geringeren Eindringens des Wasser-
offs in die Elektrode in der kürzeren Zeit die Polarisation der Ober-
iche grösser, als bei einem grösseren Inductor [2]).

Bei höherer Temperatur nehmen nach Herwig in ganz verdünn- 841
r Schwefelsäure bei den Entladungsströmen die Convectionswiderstände
hr stark ab, und zwar bei kleineren elektromotorischen Kräften stärker
s bei schwächeren. Deshalb fliessen dann bei Verbindung der Elek-
oden kleinere Quantitäten durch den verbindenden Draht. Die durch-
hnittliche Capacität der Zelle (die durch Convection und durch Elek-
olyse zusammen sich ausgleichenden Elektricitäten) ist bei höheren
emperaturen grösser. Dabei verläuft die Entladung bei höheren Tem-
eraturen langsamer. — Hieraus folgert Herwig [3]) eine leichtere Orien-
rung der Molecüle; die Erscheinungen könnten aber auch durch leich-
res Eindringen des Wasserstoffs in das Platin erklärt werden. — Den
rösseren elektromotorischen Kräften entspricht bei niederen Temperaturen
n langsamerer Entladungsverlauf, bei hohen ein eben so schneller;
rösseren Elektrodenflächen bei beiden Temperaturen ein langsamerer
erlauf, namentlich aber bei den niederen. Auch hier dürfte man die
nterschiede zwischen der Wirkung verschieden starker polarisirender
räfte auf das dem schnelleren Eindringen entsprechende schnellere

[1]) Wegen der Dichtigkeit der Ablagerung des Wasserstoffs tritt dann z. B.
uch schon bei Platinplatten in Zinkvitriollösung eine Polarisation auf. —
Erklärung *von G. W.* — [3]) Herwig, Wied. Ann. **11**, p. 661, 1880*.

Wiederhinaustreten des Wasserstoffs aus dem Platin, welches einen schnelleren Verlauf der Depolarisation bedingt, vereint mit einer geringeren Oberflächenbeladung des Platins überhaupt, zurückführen können.

Dass die Erhitzung des mittleren Theils der Flüssigkeit ohne Einfluss ist, ist von vornherein zu erwarten. Bei Erhitzung von nur einer Elektrode, namentlich der Anode, soll der Convectionswiderstand wesentlich verkleinert werden. Die Ladungsquantitäten werden grösser bei Erhitzung der Kathode, namenlich am Anfang der Versuche, woraus Herwig schliesst, dass sich namentlich von der Kathode aus die Orientirung der Molecüle vollzieht.

842 Die nicht instantan erfolgende Drehung der Molecüle in den Elektrolyten will Herwig[1]) auch durch die besonderen Wärmeentwickelungen in ihnen durch abwechselnd gerichtete Ströme nachweisen.

Der Strom von 2 bis 3 Grove'schen Elementen ging durch einen Inversor und verzweigte sich dann durch einen Draht von kleinem Widerstand und einen zweiten Zweig, der zuerst die Flüssigkeitszelle enthielt, bestehend aus zweien Platinblechen von etwa 400 qmm Oberfläche, welche durch einen mit verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{1000}$) befeuchteten Leinwandlappen getrennt, um ein langes Thermometergefäss gewickelt, und mit diesem von einem sehr dünnwandigen Glasröhrchen umschlossen waren. Die Platinbleche waren durch Blechstreifen und dicke Platindrähte mit der Leitung verbunden. In denselben Zweig wurde ein dünner Neusilberdraht, welcher um ein zweites ähnliches und ebenfalls in einem dünnen Glasröhrchen stehendes Thermometer gewickelt war, in denselben Schliessungskreis eingeschaltet. Die Lufttemperatur wurde beobachtet und der Wasserwerth der Thermometer durch Erkaltungsversuche bestimmt.

Wirken kleinere elektromotorische Kräfte E (0,53 bis 0,86 Grove) in der Flüssigkeitszelle, so steigt anfangs mit wachsender Zahl der Stromwechsel in ihr die Erwärmung stärker an, als in dem Draht, woraus eben auf eine Wärmewirkung bei der Drehung der Molecüle geschlossen wird, da bei diesen Kräften eine wirkliche Zersetzung noch nicht eintreten soll. — Es kann dies aber sehr wohl davon herrühren, dass bei weniger zahlreichen Stromwechseln die elektrolytisch ausgeschiedenen Gase nach jedem Strom zum Theil in das Innere der Elektroden eindringen, zum Theil auch sich in der Flüssigkeit lösen und so die alternirend ausgeschiedenen Gase sich nicht mehr vollständig wieder vereinen, was schon bei schwächeren elektromotorischen Kräften geschehen könnte, als die sind, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen Wasser sichtbar zersetzen[2]).

---

[1]) Herwig, Wied. Ann. 4, p. 187, 1878*. — [2]) Siehe die weiteren Ausführungen von Herwig l. c. und ebendaselbst p. 465 die Berechnung der Dicke einer Molecülschicht, in welcher sich die an die Platinplatten gebundene Elektricitätsschicht befinden soll. Da bei 1,7 Volts die Capacität der Platten auf

Auch bei stärkeren elektromotorischen Kräften, die nur kurze Zeit rken, treten nach Herwig ähnliche Verhältnisse ein [1]).

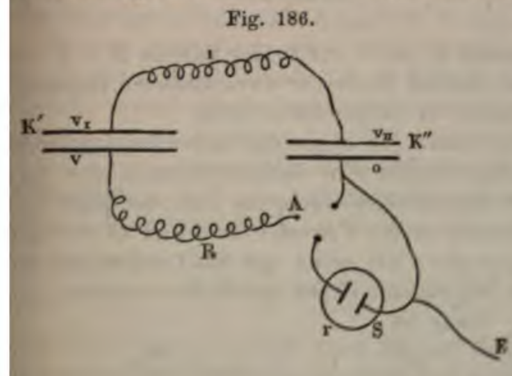
Vor der Annahme der hier supponirten Drehung der durch Molelarkräfte gerichteten Molecüle dürfte nach den obigen Ausführungen lenfalls noch erst mit Bestimmtheit nachzuweisen sein, dass die Occlun der elektrolytisch ausgeschiedenen Gase und die Convection derseln nicht zur Erklärung des Verlaufs der Polarisationsströme genügt.

Durch directe Versuche nach der Methode von Fuchs unter Anendung des Lippmann'schen Elektrometers (Thl. I, §. 448) hat übrins Bouty [2]) nachgewiesen, dass bei Aenderung der elektromotorischen raft im Verhältnisse von 1 : 32, der Stromintensität im Verhältnisse von : 176 (von $1282 \,.\, 10^{-9}$ bis $2255 \,.\, 10^{-7}$) der Widerstand eines Flüssigitsfadens bei den schwächsten Strömen höchstens um $^1/_{50}$, bei stärken um $^1/_{150}$ schwankt, so dass die Leitung von den Vorgängen an den lektroden, der Polarisation daselbst durchaus unabhängig ist.

Eine Entscheidung, ob das Voltameter als ein Condensator wirkt, 843
essen beide Belegungen die Elektroden sind, oder als ein System von wei Condensatoren, welche durch einen Körper von einem gewissen Widerand, den Elektrolyten, getrennt in den Schliessungskreis eingeschalt sind, also wie jede gewöhnliche Kette, an deren Metallplatten beiderits elektromotorische Kräfte auftreten, liefert eine Versuchsreihe von olley [3]).

Der eine Pol einer Säule S von der elektromotorischen Kraft V sei ur Erde abgeleitet. Der andere Pol kann durch einen Schlüssel A mit einer Leitung verbunden werden, bestehend aus den Drahtwiderständen R und r und zwei gleichen Condensatoren K' und K'', von denen K'' mit seiner unteren Belegung zur Erde abgeleitet ist. Wird der Schlüssel A umgelegt, so werden beide Condensatoren für sich mit der Drahtleitung geschlossen.

Fig. 186.



qcm Fläche beider Elektroden gleich 0,000395 Farad ist, und der Durchgang ieser Elektricitätsmenge durch das Wasser 0,000372 mg Wasser zersetzt, so soll ene Elektricitätsmenge in letzterer Wassermenge enthalten sein, die auf 2 × 1 qcm latin vertheilt wäre. Die Dicke der Schicht sollte also $0{,}186 \,.\, 10^{-6}$ mm sein.

[1]) In Betreff der weiteren Details müssen wir auf die Originalabh. Wied. nn. 6, p. 305, 1879* verweisen. — [2]) Bouty, Compt. rend. 94, p. 1243, 1381, 882*; J. de Phys. [2] 1, p. 346*; Beibl. 6, p. 887*. — [3]) Colley, Wied. Ann. , p. 206, 1879*.

Bei der ersten Verbindung laden sich die Condensatoren, bei der zweiten entladen sie sich. Die Condensatoren seien aus zwei concentrischen Hüllen gebildet, so dass die zu den unteren Belegungen geführten Elektricitätsmengen den von den oberen entweichenden entgegengesetzten gleich sind.

Ist bei der Ladung in einem gegebenen Moment t nach der Verbindung mit der Säule (wobei die Zeit, in der sich R und r auf ihrer Oberfläche laden, als verschwindend angesehen werde) die Potentialfunction auf den beiden Belegungen von K' gleich v und v_{I}, auf der oberen Belegung von K'' gleich v_{II}, auf dessen unterer sie stets Null ist, so sind die durch jeden Querschnitt von R und r in der Zeit dt strömenden Elektricitätsmengen beide gleich, nämlich $(V-v)/R.dt = (v_{\text{I}}-v_{\text{II}})/R.dt$. Ist die Capacität beider Condensatoren gleich C, so ist ersterer Werth gleich $Cd(v-v_{\text{I}})/dt.dt$, letzterer gleich $Cdv_{\text{II}}/dt.dt$. Leitet das Dielektricum der Condensatoren etwa schwach metallisch, so dass der Widerstand eines jeden derselben $^1/_2 w$ ist, so fliessen durch beide Condensatoren noch die Elektricitätsmengen $2(v-v_{\text{I}})/w.dt$ und $2v_{\text{II}}/w.dt$. Danach ist

$$\frac{V-v}{R}=2\frac{v-v_{\text{I}}}{w}+C\frac{d(v-v_{\text{I}})}{dt} \text{ und } \frac{v_{\text{I}}-v_{\text{II}}}{r}=2\frac{v_{\text{II}}}{w}+C\frac{dv_{\text{II}}}{dt}.$$

Für $t=0$ muss $v-v_{\text{I}}=0$ und $v_{\text{II}}=0$ sein. Daraus folgt

$$\frac{V-v}{R}=\frac{v_{\text{I}}-v_{\text{II}}}{r}=\frac{V}{R+r+w}+\frac{V}{R+r}\cdot\frac{1}{1+\frac{R+r}{w}}\cdot e^{-\frac{2t}{C(R+r)}\left(1+\frac{R+r}{w}\right)} \quad \text{I)}$$

In dieser Formel kommen R und r nur in der Summe $R+r$ vor; es ist also gleichgültig, an welcher Stelle der unveränderten Gesammtleitung $R+r$ der Condensator K' eingeschaltet wird.

Verschwindet der Widerstand r, so liegen die beiden Condensatoren unmittelbar auf einander und bilden eine Cascadenbatterie von zwei gleichen Elementen, deren Capacität die doppelte von der jedes einzelnen ist. Setzen wir demnach in der Formel $r=0$ und $C'={}^1/_2 C$, so stellt sie die Verhältnisse dar, wie wenn nur ein Condensator von der Capacität C' durch den Widerstand K mit der Säule verbunden und anderseits abgeleitet wäre. Dann ist

$$\frac{V-v}{R}=\frac{V}{R+w}+\frac{V}{R}\cdot\frac{1}{1+\frac{R}{w}}e^{-\frac{t}{C'R}\left(1+\frac{R}{w}\right)} \quad \ldots \text{ II)}$$

Ist w sehr gross, so werden die Formeln

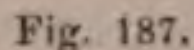
$$\frac{V-v}{R}=\frac{V}{w}+\frac{V}{R+r}\cdot e^{-\frac{2t}{C(R+r)}} \quad \ldots\ldots \text{ Ia)}$$

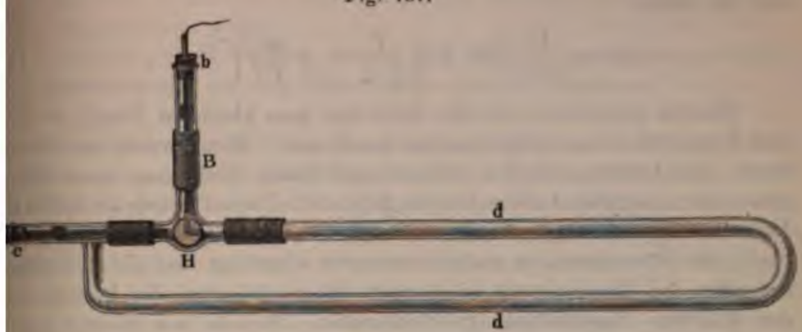
und

$$\frac{V-v}{R} = \frac{V}{w} + \frac{V}{R}\, e^{-\frac{t}{CR}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{IIa)}$$

Ist $w = \infty$, fällt also der Strom durch das Dielektricum fort, so rschwindet V/w.

Bei den Versuchen wurden entweder alternirende oder constante 844
röme angewendet. Die Flüssigkeiten befanden sich meist in einem


Fig. 187.



ohre von der Form der Fig. 187, in welches bei b und c zwei mit Platin-rähten verschweisste, 65 mm lange und 18 mm breite Platinelektroden ngesetzt waren. Durch Drehen des ⌊förmig durchbohrten Hahns H nnte einmal der kurze Theil bHc oder der lange $bHdc$ in den Strom-reis eines stromerregenden Apparates D eingefügt werden.

Bei der Anwendung alternirender Ströme diente als Stromerreger ne in einem Drahtgewinde bis zu 25 mal in der Secunde umlaufende agnetisirte Stahlscheibe, wodurch bei 29,87 halben Umdrehungen eine ektromotorische Kraft von 0,748 D geliefert wurde. Der Strom durch-f bei den Hauptversuchen zuerst die Flüssigkeit in dem langen Schen-l des Rohres und ein Elektrodynamometer (mit parallel gestellten ollen). In die Gleichung Ia) ist dann, da sich V periodisch ändert,

$$V = \frac{k}{T} \sin \pi \frac{t}{T} - p \frac{d}{dt}\left(\frac{V-v}{R}\right) \text{[1]}$$

nzusetzen, wo T die Zeit einer halben Umdrehung der Stahlscheibe t, k und p Constante sind. So wird bei geeigneter Wahl des Anfangs-unktes für zwei Condensatoren

$$i = \frac{V-v}{R} = \frac{k}{T} \sin \pi \frac{t}{T} \left\{(R+r)^2 + \left(\frac{2T}{C\pi} - p\frac{\pi}{T}\right)^2\right\}^{-1/2} . \quad \text{Ib)}$$

Für einen Condensator ergiebt sich

---

[1]) Aehnlich F. Kohlrausch, Wied. Ann. 5, p. 138, 146, 1869*.

$$i = \frac{V - v}{R} = \frac{k}{T} \sin \pi \frac{t}{T} \left\{ R^2 + \left(\frac{T}{C'.\pi} - p \frac{\pi}{T} \right)^2 \right\}^{-1/2} \quad . . \text{IIb)}$$

Da die Ablenkungen am Dynamometer $\int_0^T i^2 dt$ proportional sind, so werden sie für zwei Condensatoren

$$A_1 = \frac{k^2}{2T^2} \left\{ (R + r)^2 + \left(\frac{2T}{C\pi} - p \frac{\pi}{T} \right)^2 \right\}^{-1} . . . . \text{Ic)}$$

und für einen

$$A = \frac{k^2}{2T^2} \left\{ R^2 + \left(\frac{T}{C'\pi} - p \frac{\pi}{T} \right)^2 \right\}^{-1} \quad . . . . . . \text{IIc)}$$

Hierbei polarisirte sich die Zelle nur zum kleinsten Theil, so dass ihre Capacität als unendlich anzunehmen war. Dann wurde der Strom durch den kurzen Schenkel geleitet und durch Einfügung eines Rheostaten der Ausschlag auf das frühere gebracht. Darauf wurde an Stelle des Inductionsapparates eine Säule von sechs Daniell'schen Elementen, an Stelle des Dynamometers ein Galvanometer eingefügt und die Ablenkung desselben bei Einschaltung des langen Schenkels, resp. des kurzen und der früheren Rheostatenlänge beobachtet. Sowohl bei Schwefelsäure (5 und 15 Proc.) wie bei destillirtem Wasser und concentrirter Lösung von salpetersaurem Silber liegen die Differenzen der Bestimmungen von r in den letzten beiden Fällen innerhalb der Beobachtungsgrenzen.

Nach diesen Versuchen tritt die Flüssigkeit im Condensator bei den schwachen Strömen ganz ebenso mit ihrem Widerstand r in Wirksamkeit wie bei den starken, dieselben zersetzenden.

845 Bei Versuchen mit constanten Ketten wurde der Strom eines Daniell'schen Elementes ganz ebenso erst durch den langen Schenkel geleitet und seine Intensität durch den ersten Ausschlag mit einem in einer Zweigleitung zur Hauptschliessung befindlichen Galvanometer gemessen. Dann wurde der Strom durch den kurzen Schenkel geleitet, während durch Entfernen eines, zwei Quecksilbernäpfe in der Hauptschliessung verbindenden dicken Kupferbügels eine Rheostatenlänge in letztere eingefügt wurde, welche der Differenz der Widerstände der beiden Schenkel der mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Röhre gleich war, so dass der Ausschlag des Galvanometers der frühere war. Nachher liess man den Strom längere Zeit durch den Kreis circuliren, bis er nur noch eine kleine Intensität besass, und wiederholte die beiden erwähnten Versuche. Auch jetzt blieben die Ausschläge in beiden Fällen die gleichen.

Bei einer dritten Reihe von Versuchen wurde der Strom eines Daniell'schen Elementes abwechselnd durch zwei mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Zersetzungszellen mit Platinplattenelektroden von resp. 976 und 2640 qmm Oberfläche neben einander geleitet, und seine durch die Polarisation abnehmende Intensität i an dem in eine Zweig-

itung eingeschalteten Galvanometer abgelesen. In einem bestimmten
oment wurde mittelst einer Wippe die grössere Zersetzungszelle aus
r Schliessung plötzlich ausgeschaltet und aus der allmählich erfolgen-
n weiteren Abnahme der Intensität ihr Werth i_1 im Moment der
usschaltung berechnet. Das Verhältniss $i : i_1$ blieb zu verschiede-
en Zeiten ganz dasselbe. In der Formel I a) muss also das Glied
$/(R + r).e^{-2t/C(R+r)}$ schon nach sehr kurzer Zeit sehr klein gegen
$/w$ sein; die Verminderung der Oberfläche der Elektroden, durch welche
in gleichem Verhältniss vermindert, wie w vermehrt wird, wirkt wesent-
ch nur auf dieses Glied.

Somit ist die Hypothese, wonach der Elektrolyt mit seinen gerichte-
en Molecülen nur als ein Condensator dient, zu verlassen.

Bestimmt man die Einwirkung des Ladungsstromes auf das Elektro- 846
lynamometer, so ist dieselbe dem Quadrat der Intensität proportional;
n Folge dessen verschwindet der Einfluss des kleinen Convectionsstroms
V/w Gleich. I a) gegen die übrigen Ströme. Beim Galvanometer wirkt
owohl dieser als auch der momentane Ladungsstrom. Bestimmt man
len ersten Ausschlag bei beiden Instrumenten, welche auf absolute Ein-
leiten graduirt sind, so kann man r und C bestimmen, wobei angenom-
men wird, dass der Convectionsstrom in geometrischer Progression mit
wachsender Zeit abnehme. Auch könnte man von vornherein r bestim-
men, und dann aus den Ablenkungen jedes Instrumentes C ableiten. Dar-
aus ergiebt sich bei Anwendung eines Daniell'schen Elementes die Ca-
pacität pro Quadratcentimeter der Platinplatten in Schwefelsäure (5 Proc.)
mittelst beider Instrumente gleich 157 bis 142 Mikrofarads (vgl. §. 824).

Bei einer Kette Zink-Cadmium in den Lösungen der entsprechenden
Salze, für welche die elektromotorische Kraft 0,32 D ist, war die Capa-
cität 88 Mikrofarad. Sie nimmt also mit der Potentialdifferenz auf den
Belegen der Condensatorzelle zu.

Vergleicht man diese Capacität mit der eines gewöhnlichen Doppel-
condensators von derselben Oberfläche wie die Elektroden, dessen Belegun-
gen durch eine dünne Gasschicht von derselben Dielektricitätsconstante,
wie die Luft, getrennt sind, so kann man die Dicke x derselben berech-
nen. Ist die Oberfläche der Elektroden s, so ist die Capacität in elek-
tromagnetischen Einheiten $C_m = s/4\pi x$ und in elektrostatischen C_e
$= 10^{10} s/4 p x v^2$. Bei Ladung mit der Zinkcadmiumkette folgt also die
Dicke $x = 59 . 10^{-9}$ mm.

Wenn nach obigen Erfahrungen eine Zersetzungszelle, deren Elektro- 847
den durch schwächere Kräfte, welche eine dauernde Zersetzung des Elek-
trolytes noch nicht hervorbringen, polarisirt sind, sich wie ein System von
zwei Condensatoren verhält, so ist es darum doch durchaus noch nicht
nöthig die Belegungen dieser Condensatoren als aus den Elektroden und den
Elektrolyten gebildet anzusehen, welche durch eine nichtleitende Schicht,

bestehend aus den mit wachsender elektromotorischer Kraft in immer grösserer Dichtigkeit abgeschiedenen Gasen, von einander getrennt waren.

Dagegen kann man in Anschluss an die sonst gebräuchlichen Vorstellungen annehmen, einzelne Molecüle des Elektrolyts, deren Ionen eine grössere Geschwindigkeit besässen, als der mittleren entspricht, die also der Dissociation näher lägen, erhielten durch die auf sie von den Elektroden aus wirkenden Anziehungskräfte eine solche Geschwindigkeit, dass sie sich trennten, wodurch z. B. die negative Elektrode mit Wasserstoff, die positive mit Sauerstoff beladen würde.

Diese Beladung würde nicht in der Bildung einer isolirenden Gasschicht bestehen, welche die Leitung hemmte, denn dann müsste dasselbe in erhöhtem Maasse auch bei starken Strömen stattfinden, bei welchen das Maximum der Polarisation überschritten ist. Die Ströme könnten hierbei den Elektrolyten nur in diruptiven Entladungen durchfliessen, welche nicht nachzuweisen sind.

Vielmehr verbinden sich die Gase, ganz ebenso wie in der Gassäule, nur wegen der innigeren Berührung bei der elektrolytischen Abscheidung, resp. weil sie dabei im activen Zustande auftreten, viel energischer mit mit dem Stoffe der Elektroden, theils zu einer chemischen Legirung, wie Palladium-Wasserstoff, theils werden sie in ihnen occludirt. Eventuell könnten sie auch auf ihrer Oberfläche zu festen, besonders elektromotorisch wirkenden Schichten condensirt werden.

Indem die so mit den Gasen beladenen Platten gerade entgegengesetzt elektromotorisch auf den Elektrolyt wirken und diese Wirkung sich mit wachsender Beladung steigert, wird bald die primäre elektromotorische Kraft compensirt. Erst wenn die elektromotorische Kraft der Kette so gross wird, dass sie der Maximalpotentialdifferenz zwischen den beladenen Elektroden und den entsprechenden Ionen des Elektrolyts gleichkommt, tritt eine dauernde Zersetzung ein. Dann beruht das condensatorähnliche Verhalten der Zersetzungszelle darauf, dass sich in und auf den Elektroden eine grosse Menge der Ionen ansammelt und bei der Verbindung der Elektroden mit einander ein Polarisationsstrom so lange andauert, bis dieselben indirect unter Zersetzung des Elektrolyts wieder verschwunden sind. Die gesammte Elektricitätsmenge, welche zur Trennung der Ionen verwendet wurde, muss bei ihrem Verschwinden wieder gewonnen werden. Der Verlauf der Ladungs- und Entladungsströme hängt ganz von den §. 816 erwähnten Bedingungen der Occlusion, der Schnelligkeit des Durchwanderns der occludirten Gase durch das Metall der Elektroden u. s. f. ab [1]).

---

[1]) G. Wiedemann. Als einen Gegenbeweis gegen diese Ansicht hat man wohl gelten lassen, dass bei sehr schnell erfolgender wiederholter Verbindung einer Zersetzungszelle voll Jodkaliumstärkekleister zwischen Platinblechen mit einer Säule von 5 Daniell'schen Elementen, einem Galvanometer und sofort erfolgender Schliessung der Zelle mit letzterem durch einen dicken Draht keine Zersetzung und kein Strom im Galvanometer beobachtet werden konnte.

Besteht die Elektrode aus einer Flüssigkeit, z. B. Quecksilber, so ürde sich ihre Capillaritätsspannung ebenso wohl durch die elektrische ladung, wie durch ihre chemische Veränderung ändern (vgl. §. 788 flgde.). Weiteres siehe im Capitel Ströme beim ungleichzeitigen Einuchen der Elektroden (§. 916).

Einfluss des Druckes, des Erschütterns und Erwärmens auf die Polarisation durch Gase.

Verminderung des Druckes in einem polarisirten Voltameter 848
rmindert kaum die Polarisation [1]).

So hat Crova [2]) ein durch einen Strom von 4 Daniell'schen Elementen bis zum Maximum polarisirtes Voltameter unter die Glocke der uftpumpe gebracht, und nur kurze Zeit nach dem Auspumpen der Luft s auf bedeutende Verdünnungen eine ganz schwache Abnahme der Polasation beobachtet, welche sich indess sehr bald wieder ausglich.

Da eine Kette von der elektromotorischen Kraft eines Grove'hen oder Bunsen'schen Elementes, 1,8 D, gerade die durch den Strom sselben in einem Voltameter erzeugte elektromotorische Kraft der Porisation (1,74 — 1,98) ausgleicht oder ein wenig überwiegt, so kann hon ein solches Element eine äusserst schwache, dauernde Wasserzertzung hervorrufen, die bei Verminderung des Druckes sichtbar hervoritt, da die entweichenden Gasblasen mit Abnahme des Druckes an olumen zunehmen.

Diese Volumzunahme der elektrolytisch entwickelten Gase bei gengerem Druck bei unveränderter Gewichtsmenge derselben hat zu der rthümlichen Annahme geführt, dass mit Abnahme des Druckes auf das den Stromkreis eingefügte Voltameter die Stromintensität in dem reise zunehme, die Polarisation sich also verringere.

Erschütterungen der Elektroden vermindern die Adhäsion der 849
larisirenden Gase an denselben und so auch ihre Polarisation. Schütlt man daher einen zugleich mit einem Voltameter in den Stromkreis ner Säule eingefügten Zersetzungsapparat, welcher verdünnte Schwefel-

s die Zeit zwischen Durchleitung des Stromes und Schliessung der Zelle in sich einer als 0,0055 Secunden war. Die Polarisation verschwand also sofort (Colley, ied. Ann. 7, p. 206, 1879*). Dies braucht indess nicht darin zu liegen, dass e Potentialdifferenz zur Zersetzung nicht genügte, sondern kann sehr wohl rauf beruhen, dass die geringe Menge der abgeschiedenen Ionen sich sofort rch den Polarisationsstrom rückwärts wieder mit den Ionen vom ersten Strom r verband.

[1]) de la Rive, Compt. rend. 16, p. 772, 1843*; Pogg. Ann. 59, p. 420*. oggendorff, Pogg. Ann. 61, p. 620, 1844*. — [2]) Crova, Ann. de Chim. et Phys. [3] 68, p. 435, 1863*.

säure zwischen Platinplatten enthält, so steigt die Intensität des Stromes. Schüttelt man nur die eine Platinplatte desselben, so steigt die Intensität am bedeutendsten bei Erschüttern der mit Wasserstoff beladenen negativen Elektrode [1]).

Dieser Unterschied zeigt sich nur bei der Polarisation durch schwache Ströme. Bei starken Strömen sind die durch beide Gase erregten Polarisationen fast gleich. Hier vermehrt daher das Erschüttern der positiven oder der negativen Elektrode die Intensität des Stromes in nicht so sehr verschiedenem Maasse.

850 Eine Reihe von Versuchen hierüber ist von Helmholtz [2]) angestellt worden, wobei er die zu erschütternden Elektroden, Platindrähte von 0,5 mm Dicke und 60 mm Länge, welche da, wo sie die Oberfläche der Flüssigkeit, sehr verdünnter Schwefelsäure, durchsetzten, in Glasröhren eingeschmolzen waren, an einem Neef'schen Hammer befestigte, oder durch eine Röhre, in deren Mündung sie eingelegt waren, Flüssigkeit an ihnen vorbeiströmen liess.

Ist der erschütterte Draht die Kathode für einen starken primären Strom, so sind die Erschütterungsströme kathodisch, d. h. von derselben Richtung und verstärken den primären Strom; ist der erschütterte Draht die Anode oder bei schwachen Strömen auch die Kathode des primären Stromes, so sind die Erschütterungsströme anodisch oder entgegengesetzt.

Verbindet man zwei gleiche und gleichartig behandelte Elektroden durch den Multiplicator, bis der primäre Strom aufhört, so ist in der Regel die erschütterte Elektrode die Anode des Erschütterungsstromes, welcher um so stärker ist, je stärker dieselbe mit Wasserstoff beladen ist. Werden schwach mit Wasserstoff beladene Elektroden mit Sauerstoff polarisirt, so geben sie nur bei starker Beladung mit letzterem deutliche anodische Erschütterungsströme, wasserstoffreiche dagegen sehr starke, selbst wenn sie vorher im Stromkreise kathodische Ströme zeigten. Letztere geben oft noch in den ersten Momenten nach dem Loslösen aus dem primären Stromkreise kathodische Ströme, in Folge von starker Wasserstoffbeladung der Oberfläche, die aber bald in das Innere eindringt. — Nach sehr intensiver, lange dauernder Beladung mit Wasserstoff treten nur kathodische Ströme auf.

Die direct oder durch Erschütterungen bewirkten Flüssigkeitsströme an den Elektroden führen einmal Substanzen von grösserem Widerstande fort, z. B. die stark verdünnte Lösung an der negativen Elektrode bei der Elektrolyse von Schwefelsäure, wodurch ein kathodischer Strom bei Erschütterung der Kathode bedingt sein kann. Dann verschieben sie die der Elektrode nahe liegenden Grenzschichten

---

[1]) Vorsselmann de Heer, Pogg. Ann. 49, p. 109, 1840*. — [2]) Helmholtz, Wied. Ann. 11, p. 737, 1880*.

elche schon das mit seinem elektrischen Aequivalente beladene Ion thalten. Dadurch kann aus der Elektrode die entgegengesetzte Elekicität austreten, neues Ion herantreten und die Doppelschicht sich ieder herstellen. Dann entsteht an der positiven Elektrode ein anodiher, an der negativen ein kathodischer Strom, welcher um so stärker ist, grössere Mengen Ion angesammelt sind, wie bei stärkeren zersetzenen elektromotorischen Kräften, bei grösseren positiven resp. negativen otentialdifferenzen zwischen der Flüssigkeit, dem Ion und dem Platin ir die anodischen resp. kathodischen Ströme.

Wir müssen dabei annehmen, dass wasserstofffreies Platin sehr chwach positiv gegen die sehr verdünnte Schwefelsäure ist, dass schwach nit Wasserstoff beladenes Platin stärker positiv ist, also sich in der 'lüssigkeit eine stärkere negative Beladungsschicht daran bildet, bei ehr starker Beladung sich aber auf dem Platin selbst eine stark posiive Beladungsschicht von Wasserstoff ansammelt (vergl. §. 818).

Enthält der Zersetzungsapparat Salpetersäure zwischen Platinelek- 851
roden, so tritt auch beim Erschüttern der negativen Elektrode eine chwache Steigerung der Stromintensität ein, da hierdurch die durch den lektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff aus der Salpetersäure an jener Elektrode gebildete schwach polarisirende Untersalpetersäure und der twa unoxydirt gebliebene Wasserstoff entfernt wird.

Auch wenn der Zersetzungsapparat Kupfervitriollösung zwischen Kupferelektroden oder eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zwischen Silberelektroden enthält, vermehrt sich, wenigstens bei etwas dichteren Strömen, durch Erschüttern der positiven Elektrode die Intensität ler Ströme[1]); ein Beweis, dass nicht aller an der Elektrode ausgeschiedene Sauerstoff sich mit ihr verbindet und so auch hier eine Polarisation eintritt, wie dies übrigens auch die Messungen von Buff (§. 775) und Neumann (§. 778) ergeben. Dagegen vermehrt das Erschüttern der negativen Elektrode die Intensität des Stromes fast gar nicht, so dass hier fast kein freier Wasserstoff auftritt.

Erhöhung der Temperatur vermindert gleichfalls die Polari- 852
sation. Dies hat Poggendorff[2]) mit Hülfe der, wie in Fig. 168, §. 747 angeordneten, mit einem erwärmten und einem kalten Voltameter verbundenen Wippe beobachtet.

Robinson[3]) fand die elektromotorische Kraft p der Polarisation von Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure bei der Temperatur t:

t	16	57,5	94°
p	2,055	1,947	1,817 D

wo D die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette.

---

[1]) Beetz, Pogg. Ann. 79, p. 98, 1850*. — [2]) Poggendorff, Pogg. Ann. 61, p. 619, 1844*. — [3]) Robinson, Transact. Irish Acad. 21, p. 297, 1848*.

Beetz[1]) hat eine ausführliche Untersuchung in Betreff ders
Werthe angestellt. Er fand vermittelst der Compensationsmethode
Anwendung seiner elektromagnetischen Vorrichtung (§. 734) folg
Werthe, wenn die elektromotorische Kraft der Grove'schen
1,777 mal so gross als die der Daniell'schen Kette D ist:

t	20	30	43	53	60	80	100° C.
p	2,055	2,033	1,991	1,951	1,942	1,891	1,765 D

853 Als Crova[2]) nach der §. 749 angeführten Methode die Polari
eines Voltameters bei 0° und 100° bei verschiedenen Stromstärken
stimmte, fand er die Polarisation p_0 und p_{100}

J	p_0	p_0 ber.	p_{100}	p_{100} ber.	p_0 –
0,0392	2,740	2,737	2,225	2,227	0,
0,0785	2,851	2,839	2,328	2,329	0,
0,1370	2,928	2,971	2,420	2,461	0,
0,2355	3,000	3,043	2,492	2,534	0,
0,3240	3,036	3,084	2,534	2,574	0

Die Differenzen der Polarisationen bei 0 und 100° sind also
schiedenen Stromstärken fast dieselben. Die berechneten Wer
Polarisation lassen sich durch die Formeln

$$p_0 \text{ ber.} = [2,60 + 0,534\,(1 - e^{-7,544\,J})]\,D$$
$$p_{100} \text{ ber.} = [2,09 + 0,534\,(1 - e^{-7,544\,J})]\,D$$

darstellen, nach welchen die in der vorigen Tabelle angeführten
p berechnet sind, $100\,J$ die Intensität eines Stromes, der in einer
9 mg Wasser zersetzt, D die elektromotorische Kraft der Daniel
Kette ist.

Die von Robinson und Beetz gefundenen Zahlen stimme
lich mit einander überein. Nach denselben nimmt die Polarisatio
lich proportional der Temperaturerhöhung ab. Sie ist bei 100°
Beetz etwa gleich der des Grove'schen Elementes, nach Rol
etwa um 8 Proc. (nach Crova um etwa 17 Proc.) grösser.

854 Da die Polarisation der Platinplatten in verdünnter Schwe
bei 100° C. etwas kleiner ist als die elektromotorische Kraft eines G
schen Elementes, so kann man durch ein solches Element saures
in einem auf 100° C. erwärmten Voltameter dauernd zersetzen,

---

[1]) Beetz, Pogg. Ann. 79, p. 109, 1850*. — [2]) Crova, Ann. de
de Phys. [3] 68, p. 433, 1863*.

kälterem Wasser nicht gelingt. Dies zeigt sich namentlich gut, wenn die Kette durch einen Commutator mit dem erwärmten Voltameter verbunden wird. Bei plötzlichem Umkehren des Stromes addirt sich im ersten Moment der Polarisationsstrom des Voltameters zu dem der Kette und es tritt eine stürmische Gasentwickelung ein.

Durch einen Versuch von Poggendorff[1]) lässt sich die eben besprochene Wirkung des Erwärmens recht deutlich zeigen.

Senkt man zwei durch Behandeln mit Aetzkali und concentrirter Schwefelsäure sehr wohl gereinigte blanke oder auch platinirte Platinplatten in verdünnte Schwefelsäure und verbindet sie mit den Polen eines Daniell'schen oder Grove'schen Elementes, so bemerkt man im ersten Falle keine, im letzteren eine sehr schwache Wasserzersetzung. Wird die Flüssigkeit auf 100° C. erwärmt, so erscheint bei Anwendung eines Daniell'schen Elementes keine Zersetzung, da auch dann noch die elektromotorische Kraft der Polarisation grösser als die des Elementes ist. Beim Grove'schen Element nimmt indess die Gasentwickelung so zu, dass ein starkes Aufwallen der Flüssigkeit stattfindet. Beim Oeffnen der Kette hört dies sogleich auf, tritt aber bei wiederholtem Schliessen noch stärker ein, da in der Zeit der Oeffnung die Polarisation sich vermindert hat. — Bei wiederholten Umkehrungen des Stromes entwickelt sich namentlich an der positiven Elektrode Gas. Durch das Erwärmen scheint also vorzüglich die Adhäsion des Sauerstoffs an das Platin vermindert zu werden. — Platinirte Platten verhalten sich ebenso.

Genauere Bestimmungen über die Abnahme der Polarisation 855
beim Erwärmen der einzelnen Elektroden verdanken wir Beetz[2]).

Die Platinelektroden standen in zwei Reagirgläsern voll verdünnter Schwefelsäure, welche durch ein ∩förmiges Heberrohr verbunden waren. Bei Einschaltung des Apparates in den Stromkreis von 1 bis 2 Grove'schen Elementen und Erwärmen des einen oder anderen Glases ergab sich der Ausschlag a der Nadel eines gleichzeitig in den Stromkreis eingeschalteten Galvanometers wie folgt:

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. 70, p. 198, 1847*. — [2]) Beetz, Pogg. Ann. 79, p. 103, 1850*.

Temperatur		α
der negativen Elektrode	der positiven Elektrode	
Zwei Grove'sc		
22° C.	100° C.	75,7
—	77	56
—	63	54
—	51	52
—	37	50
—	25	48
—	22	47,5
Ein Grove'sch		
22° C.	100° C.	10
—	80	8
—	60	6,5
—	40	5,5
—	23	4,5

Bei Polarisirung der Platinelektrod
tensität nimmt hiernach die Polarisatio
anderen Elektrode ziemlich gleich sta
aber viel stärker beim Erwärmen der
ven Elektrode.

856 Das letztere Resultat zeigt sich
la Rive[1]). Als derselbe an zwei en
verdünnter Schwefelsäure gefülltes Gefä
verbundene Platindrähte tauchte und d
gehaltene Weingeistflamme erwärmte,
Stromkreis eingeschalteten Galvanom
Lampe auf die eine Seite geschoben wu
trode abkühlte und nur die negative E

[1]) De la Rive, Recherches sur la c
1836*; Ann. de Chim. et de Phys. 39, p. 2
1837*; Pogg. Ann. 15, p. 108, 1829*, ibid.

tensität des Stromes kaum, wurde die Lampe aber zur positiven
ode hingeschoben, so sank dieselbe wieder auf 12° C. De la Rive
e zur Erklärung dieser Erscheinung annehmen zu müssen, dass
ärme den Uebergang der positiven Elektricität von den Flüssig-
zu den Metallen, nicht aber umgekehrt von den Metallen zu den
gkeiten erleichtere. Offenbar ist die Ursache der Erscheinung in-
ur die stärkere Verminderung der Polarisation durch den Wasser-
.

V. Schmidt[2]) hat bei seinen Widerstandsbestimmungen (Bd. I, 857
) zugleich die Polarisation p der Kochsalz- und Salpeterlösungen
erschiedenem Procentgehalt s bei verschiedenen Temperaturen t
verschiedenen Stromintensitäten i untersucht. Er fand folgende
e:

s	t	i	p	t	i	p
		Kochsalzlösung				
3758	16,5° C.	0,923	0,969	29,3° C.	0,959	0,883
		0,284	0,735		0,342	0,521
0174	18,7	1,019	1,137	29,2	1,226	1,044
		0,268	0,926		0,330	0,762
0957	17,6	0,616	1,269	31,5	0,807	0,965
		0,199	0,692		0,274	0,519
3880	17,5	0,440	0,980	30,7	0,619	1,113
		0,187	0,710		0,264	0,873
		Salpeterlösung				
9167	19,3	0,854	1,449	25,8	0,887	1,234
		0,260	1,338		0,282	1,097
4840	17,9	0,618	1,330	26,7	0,632	1,192
		0,208	1,223		0,248	0,967
3964	19,2	0,292	1,068	26,1	0,346	0,974
		0,157	1,027		0,172	1,025

Die Polarisation in Kochsalzlösungen nimmt also mit der Concen-
n ab, in Salpeterlösungen zu.

Vorsselmann de Heer, Pogg. Ann. 49, p. 109, 1840*. — [2]) W. Schmidt,
Ann. 107, p. 561, 1859*.

Mit Erhöhung der Temperat
ebenso mit Verminderung der St

858 Werden zwei mit Wasserstof
ladene Platinplatten in verdünnte
stellt und je die eine Elektrode
Strom vom kalten zum warmen
vom warmen zum kalten[1]), wie
von der Oberfläche der Elektro
stoffbeladene weniger positiv,
tiv wird.

III. Polarisation an der
Innere

859 E. du Bois-Reymond[2])
verschiedener Elektrolyte aufgefü
sind durch heberförmige Röhren
gen mit Blase verschlossen sind,
e und *f* andererseits verbunden.
zwischen ihnen und *a* und *b* ent
fässen *c* und *d* stehen Kupferelek
cn verbunden sind. Die Heber zw
Kochsalzlösung, ebenso die Gefäss
mit Papier bekleidete Platinelel
platten von E. du Bois-Reym
und *fl* in Verbindung stehen.

Die Gefässe *a* und *b* wurde
entweder durch Heber *o* mit cap
Heber verbunden, deren Oeffnu
scheiben bedeckt waren, welche

Diese Heber waren mit Flü
Gewicht gefüllt, als das der Lösu

Durch eine Wippe *r* mit zw
ten einmal die Leitungsdrähte *p*
Elementen) mit den Drähten *n* un
in dem Kreise *Spncaobdmq S* c
der Wippe vermittelst eines Uhrw

---

[1]) Herwig, Wied. Ann. 11, p.
Monatsber. der Berl. Akad. 17. Juli

en *i* und *k* eines Multiplicators *G* von 24160 Windungen [1]) in Verdung gesetzt werden.

Der durch die Polarisation an den Berührungsflächen der Flüssigen in *a* und *b* und Heber *o* entstehende Strom erzeugt dann einen schlag der Nadel des Galvanometers *G*.

Fig. 188.



Sind die Gläser *a* und *b* und der Heber *o* mit Kochsalzlösung gefüllt, ebenso wie die Gläser *e* und *f*, so zeigt sich auch nach längerem Durchleiten des Stromes nach dem Umschlagen der Wippe kein Strom in dem Galvanometer.

Enthält dagegen das Heberrohr verdünnte Schwefelsäure ($1 H_2SO_4$ mit 8 Vol. Wasser), so zeigt das Galvanometer schon nach einem 5 Secunden dauernden Durchleiten des Stromes einen durch die Elektrolyte in entgegengesetzter Richtung, wie der primäre Strom, fliessenden Polarisationsstrom. Derselbe dauert indess nur kurze Zeit. (Enthalten auch die Gefässe *a* und *b* verdünnte Schwefelsäure, so erhält man, wie zu erwarten, keinen Polarisationsstrom.) Aehnliche, nur in absteigender Reihe schwächere Polarisationsströme geben: Chlorwasserstoffsäure, gewöhnliche Salpetersäure, dieselbe verdünnt mit einem gleichen Volumen Wasser, Ammoniak, gesättigte Salpeterlösung.

Dagegen geben Kalihydrat, Brunnenwasser, destillirtes Wasser, Hühnereiweiss d die demselben nahestehenden thierischen Stoffe einen dem primären ome gleichgerichteten Polarisationsstrom.

Statt der Heberröhren *ac*, *bd* kann man bei Anwendung gut leiten- Flüssigkeiten Bäusche von Fliesspapier, welche mit Kupfervitriollösung ränkt sind, statt der Heber *ea*, *fb* mit Kochsalzlösung getränkte usche verwenden, auf diese Bäusche statt der mit Kochsalzlösung gelten Gläser *a* und *b* mit Kochsalzlösung getränkte Bäusche legen, und Heber *o* durch andere, letztere Bäusche verbindende, quer gelegte, smatische, vierseitige Bäusche ersetzen. Man kann dann auch direct en prismatischen, mit Schwefelsäure u. s. f. getränkten Bausch zuerst die Zuleitungsbäusche in *c* und *d* und sodann auf die Zuleitungsusche zum Multiplicator legen, welche sich in den Gläsern *e* und *f* inden. Man thut gut, zwischen die Zuleitungsbäusche und den smatischen Bausch einige Bogen Fliesspapier zu legen, welche in ihren

[1]) E. du Bois-Reymond, Untersuchungen 1, p. 446*.

unteren Lagen resp. mit Kochsalzlösung und Kupfervitriollösung getränkt sind (sogenannte Sicherheitsbäusche), um jene Bäusche rein zu erhalten.

Legt man den prismatischen, mit Schwefelsäure getränkten Bausch mit anderen Stellen auf die Zuleitungsbäusche des Multiplicators auf, als die sind, mit denen er auch auf den Zuleitungsbäuschen der Säule auflag, so erhält man keinen Polarisationsstrom. Die Polarisation ist also an den Grenzflächen der sich berührenden heterogenen Flüssigkeiten durch den primären Strom erzeugt worden, wie die gewöhnliche Polarisation an der Grenze von Metallelektroden und Flüssigkeiten. — Dass sie sich dort, wie hier, aus der Summe der Polarisationen an den beiderseitigen Grenzflächen zusammensetzt, beweist folgender Versuch:

Verbindet man die Bäusche in den Gläsern *c* und *f* durch einen prismatischen, mit Schwefelsäure getränkten Bausch, die Bäusche in den Gläsern *e* und *d* durch einen, denselben kreuzenden, prismatischen Kochsalzbausch, so erhält man beim Umschlagen der Wippe im Multiplicator einen, jetzt nur durch die Polarisation einer Berührungsstelle der heterogenen Flüssigkeiten bewirkten Strom. Derselbe ist stets dem primären Strom der Säule entgegengerichtet, mag der Strom der Säule vom Salz zur Säure oder umgekehrt fliessen.

Die elektromotorische Kraft dieser Ladung zwischen Schwefelsäure und Kochsalz ist sehr gering, viel kleiner als die einer Kali-Säurekette mit Platinplatten.

Baut man aus Papierscheiben, welche mit Kochsalz- und Kalilauge getränkt sind, eine Säule auf, und verbindet ihre Enden nach einander mit den Polen der Säule und dem Multiplicator, so erhält man in dieser Ladungssäule einen kräftigen Strom von gleicher Richtung wie der Strom der Säule.

Es ist nicht anzunehmen, dass die hier betrachteten Ströme Thermoströme sind, bewirkt durch die Erwärmung der Berührungsstellen der heterogenen Elektrolyte vermittelst des primären Stromes. Ein Thermometer zeigte, dass die Temperatur derselben von der Richtung des primären Stromes unabhängig ist. — Die Ströme sind also wohl sicher dadurch bedingt, dass sich an den Contactstellen durch den elektrolytischen Process neue, elektromotorisch wirkende Substanzen bilden. Diese Abscheidung folgt auch aus den §. 672 u. flgdn. mitgetheilten Versuchen.

860 Bildet[1]) man die Zuleitungsbäusche der Säule in *c* und *d* in Form von Keilen, deren vordere Kante vertical ist, und legt an diese Kanten einen prismatischen Bausch an, den man mit einer sehr schlecht leitenden Flüssigkeit, z. B. Wasser, getränkt hat, drückt sodann an zwei beliebige Punkte des letzteren die gleichfalls keilförmigen Zuleitungs-

---

[1]) E. du Bois-Reymond, Monatsber. der Berl. Akad. 4. August 1856*; 31. Januar 1859*.

ısche des Galvanometers an, so erhält man beim Umschlagen der ppe wiederum einen Polarisationsstrom, welcher nur von elektromotori- en Erregungen im Inneren des prismatischen Bausches herrühren kann. se Erscheinung wird von E. du Bois-Reymond mit dem Namen inneren Polarisation bezeichnet. — Hühnereiweiss, Ammoniak, sigsäure an Stelle des Wassers zeigen dieselbe Erscheinung, wenn man t ihnen den prismatischen Bausch tränkt; bei Lösung von schwefel- rem Kupferoxyd ist sie fast unmerklich, ebenso nimmt sie beim Zu- tz von Alkohol zum Wasser ab.

Die Flüssigkeiten für sich zeigen die innere Polarisation nicht.

Unorganische poröse Körper, Kreide, Kalkstein, Sandstein, Thon- hiefer, Bimsstein, Hydrophan, Gyps, plastischer Thon, zeigen alle die nere Polarisation.

Thonbrei giebt eine immer noch deutliche, aber schwächere Wir- ıng als lufttrockner Thon. Beim Umrühren desselben während des mschlagens der Wippe hört sie indess auf.

Mit Schwefelsäure, Kochsalz- und Kalilösung getränkt, geben die nannten Körper keine innere Polarisation, mit Ausnahme von Bims- in mit Schwefelsäure und Kreide mit Kalihydrat. — Asbest, Magnesia d Schwefelblumen, mit Wasser getränkt, geben ebenfalls keinen Pola- sationsstrom, ebenso wenig Eis, trockne Krystalle von Zinkvitriol und ıpfervitriol.

Organische Körper, geronnenes Eiweiss und Faserstoff, Seife, Blatt- iele zeigen die innere Polarisation, namentlich auch Holzstäbe, die mit runnenwasser gesotten worden sind, und durch welche der primäre rom von Querschnitt zu Querschnitt geleitet wird. Blutkuchen, er- arrter Leim, seidene Schnur, Käse geben die innere Polarisation nicht.

Mit Erhöhung der Temperatur vermindert sich die innere Polari- tion (bei einer mit Wasser getränkten Hanfschnur, Thonschiefer und adeschwamm).

Eine ganz analoge Polarisation nimmt man an besser leitenden, mit lüssigkeiten durchtränkten Leitern wahr, z. B. an gut ausgeglühter olzkohle oder Cylindern von starrem Leim, in welchen Messingfeile rtheilt sind.

Wenn auch die genannten Körper, Thon, Holz, im Ganzen den Strom cht leiten, so wird sich doch durch jede ihrer feinen Lamellen, wenn e mit einer Flüssigkeit getränkt sind, ein Theil des durch letztere hin- ırchgehenden Stromes verzweigen, und dabei eine Abscheidung der nen der Flüssigkeit auf denselben stattfinden, durch welche bei Ver- ndung der Körper mit dem Galvanometer ein Polarisationsstrom er- ugt werden muss. Je nach dem relativen Leitungswiderstande der lüssigkeit und des getränkten Körpers muss diese Polarisation in ihrer tärke variiren. Sie ist deshalb in Fliesspapier, welches mit verdünn- m Alkohol getränkt ist, schwach, stärker in Fliesspapier mit Wasser, ber schwächer mit Ammoniak oder Kupfervitriol, und verschwindet bei

der gut leitenden Kochsalzlösung u. s. f. — Schwefelblumen u. s. f. leiten den Strom so schlecht, dass durch sie kein Stromtheil hindurch fliesst. Bei ihnen findet sich daher die innere Polarisation nicht. — Die Raumverhältnisse des porösen Körpers und der Lösung haben einen analogen Einfluss. — Ebenso müssen auch die verschiedenen elektromotorischen Kräfte des Halbleiters mit den an ihm abgeschiedenen Ionen der Flüssigkeit die Grösse der inneren Polarisation bedingen.

Bezeichnet L die Länge des zwischen den Zuleitungsbäuschen der Säule, nL die Länge des zwischen den Zuleitungsbäuschen des Multiplicators liegenden Theiles des polarisirten prismatischen Halbleiters, q seinen Querschnitt, s seinen specifischen Widerstand, I die Intensität des primären polarisirenden Stromes, M und S die Widerstände der Schliessung des Multiplicators und der Säule mit Ausnahme des polarisirten Halbleiters, so ist, da die Zahl der polarisirten Theile des Halbleiters seiner Länge proportional ist und die Quantität der in der Zeiteinheit an jenen Theilen abgeschiedenen Ionen der ihn erfüllenden Flüssigkeit der Dichtigkeit des polarisirenden Stromes oder dem Querschnitt des Halbleiters umgekehrt entspricht, innerhalb gewisser Grenzen die elektromotorische Kraft E_1 der Polarisation demselben Werthe proportional, also

$$E_1 = \frac{nL}{q} I \, const.$$

Aendert man Querschnitt und Länge des Halbleiters in gleichem Verhältnisse, so bleibt der Widerstand desselben, mithin I ungeändert. Ebenso bleibt nach dem Umschlagen der Wippe der Widerstand im Kreise des Galvanometers ungeändert; es muss daher auch der Ausschlag seiner Nadel denselben Werth für die Intensität des Polarisationsstromes ergeben.

E. du Bois-Reymond hat dieses Resultat bestätigt, indem er resp. 1 bis 6 Zoll lange Stäbe von in Wasser gesottenem Weissbuchenholz von $^1/_{64}$ bis $^6/_{64}$ Quadratzoll Querschnitt auf die oben angegebene Weise polarisirte. Die Ausschläge des Spiegels eines die Intensität des ursprünglichen Stromes messenden Galvanometers und der Nadel des den Polarisationsstrom messenden Multiplicators zeigten im Verhältniss zu der bedeutenden Aenderung der Länge und des Querschnitts der polarisirten Stäbe nur geringe Abweichungen bei den verschiedenen Versuchen.

Es lässt sich berechnen, dass die Intensität des secundären Polarisationsstromes ein Maximum haben muss, wenn der Widerstand des polarisirten Halbleiters

$$r = \frac{1}{s}\sqrt{\frac{S.M}{n}}$$

ist. Bei gleich bleibender Länge muss also die Dicke, bei gleich bleibender Dicke die Länge jenes Körpers geändert werden, um jenes Maximum

erreichen. In beiden Fällen hat E. du Bois-Reymond das Maximum nachgewiesen. Um hierbei die Dicke des Halbleiters bequem zu ändern, wurde derselbe aus einzelnen Streifen von Birkenfournieren zusammengelegt, welche in Kochsalz- oder Kupfervitriollösung gesotten waren.

Hierher gehört wohl auch die interessante Beobachtung von Grotthuss[1]), dass, als er in ein Gefäss voll Lösung von salpetersaurem Silberoxyd eine geschlossene, mit derselben Lösung gefüllte Glasröhre stellte, die einen kleinen Riss hatte, beim Einsenken der Elektroden in das Gefäss und die Röhre sich an dem Riss zur Seite der positiven Elektrode metallisches Silber, zur Seite der negativen Elektrode Gas abschied. Es hatten wohl gleichfalls die dünnen Glasschichten an dem Riss den Strom geleitet.

IV. Polarisation durch Bildung von festen Schichten an der Oberfläche der Elektroden. Anomale Polarisation.

Wir betrachten jetzt die dritte Art, in welcher durch den elektrolytischen Process Veränderungen in der elektromotorischen Kraft im Schliessungskreise hervorgerufen werden. 861

Wir haben schon §. 708 erwähnt, dass nach Sinsteden bei der Zersetzung von verdünnter Schwefelsäure zwischen Blei- oder Nickel- oder Silberelektroden das auf der positiven Elektrode gebildete Superoxyd sich elektronegativ gegen die metallisch bleibende und ausserdem noch mit Wasserstoff beladene negative Elektrode verhält. Dass hierbei die elektromotorische Kraft nicht durch eine ganz besondere Wirkung des Stromes, sondern nur secundär durch die elektrolytische Abscheidung des Bleisuperoxyds bedingt ist, kann man nachweisen, wenn man die eine Bleiplatte durch Einsenken in ozonisirten Sauerstoff mit einer Superoxydschicht bedeckt. Die elektromotorische Kraft derselben gegen eine reine Bleiplatte ist die gleiche, wie bei elektrolytischer Herstellung des Superoxyds, abgesehen von der geringen, im letzteren Falle durch die Concentrationsänderung der Schwefelsäure erzeugten elektromotorischen Kraft. Da das Superoxyd relativ schlecht leitet, entsteht auch zugleich ein Uebergangswiderstand. Die elektromotorische Kraft einer durch einen Strom mit Superoxyden beladenen Platinplatte gegen eine reine Platte ist nach Raoult[2]) (vergl. §. 798), wenn $D = 100$ ist:

---

[1]) Grotthus, Gilb. Ann. 61, p. 65, 1819*. — [2]) Raoult, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 2, p. 371, 1864*.

Platin mit AgO_2 in
Platin mit PbO_2 in
Platin mit MnO_2 in

862 Derartige **secundäre** El
rem Maassstabe construirt un
suche in ausgedehntem Maas

Zwei gleiche, 0,6 m lang
Fig. 189, werden unter Zwisch



1 cm Breite und $1/_2$ cm Dicke
wieder zwei Kautschukstreife
Cylinder von Holz oder Metal
Die Spiralen werden durch e
von Guttapercha in ihrer re
gesetzten Enden der Bleiplat

[1]) Planté, Compt. rend. 5
de Chim. et de Phys. [4] 15, p

-ringen der Klemmschrauben bestimmt sind. Die Platten werden in -n Glascylinder gebracht und daselbst durch kleine Guttaperchastücke -stigt. Der Cylinder wird mit verdünnter salpetersäurefreier Schwefel-re ($^1/_{10}$) gefüllt und mit einem Hartgummideckel bedeckt.

Die Streifen an den Bleiplatten sind durch die Klemmschrauben *G* *H* mit den Polen einer Säule von 2 Bunsen'schen Elementen ver-den. Der eine ist ausserdem mit der Klemme *M* auf dem Deckel -Verbindung, der andere unter dem, einen beweglichen Knopf tragen- Metallbügel *B* hingeführt. Unter demselben liegt eine nach oben -kende, mit der Klemme *R* verbundene Feder von hartem Messing. -bindet man die Klemmen *M* und *R* mit irgend einem Leiter, einem -nen Platindraht *F*, und drückt durch den Knopf *B* herunter, so ist secundäre Element zugleich mit der Batterie und mit Platindraht -erbunden, welcher durch seinen Strom ins Glühen geräth. Man kann - durch einen der Thl. I, §. 319 u. flgde. erwähnten Gyrotrope das -ndäre Element von der polarisirenden Kette loslösen und in einen -bigen Schliessungskreis einfügen.

Bei der Ladung der Batterie von Sinsteden-Planté erscheint zu- 863
bei schwachen Strömen an der positiven Elektrode schwefelsaures - die Wirkung hört bald auf. Bei Verstärkung des Stromes ver-windet das schwefelsaure Blei, und Bleisuperoxyd bildet sich. — In - ähnlicher Weise wird direct auf zwei in verdünnte Schwefelsäure -gesenkten und mit schwefelsaurem Blei und Pergamentpapier bedeck- Platinelektroden durch einen hindurchgeleiteten Strom einerseits -wammiges Blei, andererseits Bleisuperoxyd aus dem Bleisulfat gebildet.

Eine mit wenig Bleisuperoxyd bedeckte Bleiplatte in verdünnter -hwefelsäure überzieht sich in Folge der Localströme zwischen dem -peroxyd und Blei bald mit schwefelsaurem Blei, so dass in den Ket-n von Planté (oder Sinsteden) das Superoxyd allmählich unab-ängig von dem Hauptstrome vernichtet wird. Dieser Process geht sehr -ngsam vor sich, wohl weil das gebildete schwefelsaure Blei sich zwi-hen das restirende Superoxyd und die Bleiplatte legt und so die Local-röme sehr vermindert werden. Ohne die Bildung von schwefelsaurem -ei würde bald alles Superoxyd verzehrt werden. Nachher wird das -hwefelsaure Blei durch Wasserstoff reducirt und schwammiges Blei ge-det, welches sich beim neuen Durchleiten eines Stromes leichter zu -peroxyd oxydirt. Die Menge desselben wächst daher bei wiederholten -dungen[1]).

Das auf der positiven Bleiplatte der Secundärkette gebildete Super-yd bedeckt dieselbe mit einer ziemlich undurchdringlichen Schicht, wo-rch die weitere Bildung des Superoxyds verhindert wird. Deshalb lässt

[1]) Gladstone u. Tribe, Nature, 25, p. 221, 461, 26, p. 602, 1882*; Beibl. p. 687*.

Planté die Kette ruhen, wobei die eben erwähnte Bildung von schwefelsaurem Blei eintritt.

Wechselt man öfter die Richtung des durch die beschriebenen Elemente hindurchgeleiteten Stromes, so wird das Element in Folge der abwechselnden Oxydation und Reduction durch die Oberflächenänderung der bis in die Tiefe krystallinisch werdenden Bleiplatten besonders geeignet, nach längerem Durchleiten eines primären Stromes eine sehr lange dauernde Polarisation in Folge sehr reichlicher Bildung von Bleisuperoxyd anzunehmen. Auch wenn die Bleiplatten längere Zeit in der Säule verweilen, nimmt die Polarisirbarkeit zu. Man kann sie auch erst längere Zeit in Salpetersäure ($^1/_2$) einsenken und nach dem Abwaschen verwenden. Sie erhalten dann bei wiederholten Stromeswechseln schneller das Maximum ihrer Wirksamkeit[1]). Der Strom von zwei kleinen Bunsen'schen Elementen ist gerade für eine gute Ladung geeignet.

Bei der Ladung der secundären Elemente erhält man oft reichliche Mengen von Ozon.

Wird ein secundäres Element in sich geschlossen, so vermindert sich die Ladung und Stromintensität allmählich, indess bleibt bei Einschaltung von etwa 50 m Kupferdraht von 1 qmm Querschnitt der Strom doch nahe eine Stunde constant.

864 Ein Element der beschriebenen Art erhält nach etwa $^3/_4$ ständiger Ladung einen Platindraht von 1 mm Durchmesser und 7 bis 8 cm Länge 8 bis 10 Minuten, einen $^1/_2$ mm dicken, ebenso langen Draht etwa 20 bis 25 Minuten lang in der Rothgluth.

Ist ein Element unthätig geworden, und öffnet man es eine Zeit lang, so zeigt es bei neuer Schliessung wieder eine Wirkung, indem sich bei der Schliessung auf der früheren nicht mit Superoxyd bedeckten Bleiplatte eine dünne Schicht desselben angehäuft hatte, welche der Schicht auf der anderen Platte elektromotorisch entgegenwirkt und während des Oeffnens langsam aufgelöst wird.

Die elektromotorische Kraft der secundären Elemente ist 1,45 bis 1,50 von der eines Bunsen'schen Elementes (etwa 2,6 bis 2,7 D). Der Widerstand eines der beschriebenen Elemente ist etwa dem eines 2 bis 3 m langen, 1 mm dicken Kupferdrahtes gleich, also etwa gleich 0,03 Ohm.

865 Stellt man nach Planté je zwei Bleiplatten a und b (von 20 cm Länge und Breite) in einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Kasten einander gegenüber und verbindet durch den Müller'schen Commutator (§. 717) die Platten a einer Anzahl (40) solcher Kasten mit dem einen, die Platten b mit dem anderen Pol einer Säule, so dass der Strom alle Bleiplattenelemente neben einander durchfliesst, so polarisiren sie sich alle gleichzeitig. Verbindet man sie dann durch Drehung des

---

1) Planté, Compt. rend. 95, p. 418, 1882*.

nmutators alle hinter einander, so kann man auf diese Weise eine ile von grosser elektromotorischer Kraft herstellen, durch welche man ischen Kohlenspitzen einen Lichtbogen erzeugen kann u. s. f. Selbst-ständlich kann man zum Aufbau dieser Säulen auch Elemente aus raligen Bleiplatten verwenden u. s. f.

An diesen Elementen hat man für praktische Zwecke verschiedene 866
difficationen vorgenommen.

So umgiebt Faure in seinem Accumulator die Bleiplatten mit nnige, welche durch Filzstreifen darauf festgehalten wird. Man spart rdurch theilweise den durch den Strom der primären Kette für die ibildung des Bleies in Superoxyd erforderlichen Sauerstoff, indem die nnige schon direct durch die Säure in Superoxyd und schwefelsaures ei übergeführt wird, welches letztere durch den Strom ebenfalls Super-yd liefert. Da dieselben die Oberfläche der Mennige bedecken, geht die ildung nur langsam vor sich (nach 120 Minuten sind erst 18,1 Procent ennige umgewandelt). Auch ist das Quantum des möglicherweise zu ldenden Superoxyds grösser, das geladene Element wirkt länger. Zu-leich wird an der negativen Elektrode die Mennige in schwammiges lei verwandelt, welches sich bei der Schliessung des Elementes in sich ydirt.

Leicht kann hierbei alle Schwefelsäure der Lösung entzogen erden.

Die Versuche zeigen, dass dieser Process zuerst sehr vollständig vor ch geht, nachher wird der Wasserstoff weiter vollständig oxydirt, vom uerstoff wird aber ein bedeutender Theil (über die Hälfte) nicht ab-rbirt[1]).

Pilleux[2]) legt eine Anzahl Bleischüsseln auf einander, zwischen 867
elche ein dünner Brei von mit Schwefelsäure angesäuertem schwefelsau-m Blei, ein Tuchlappen und ein Brei von Bleioxyd und Essig gebracht ird u. s. f. — d'Arsonval[3]) empfiehlt, die secundären Elemente aus ner mit feinen Bleigranalien resp. Bleistaub umgebenen Kohlenplatte nd einer amalgamirten Zinkplatte herzustellen, welche sich beide in ncentrirter Zinkvitriollösung befinden. Der Strom wird so hindurch-eleitet, dass an der Zinkplatte Zink, an der sehr grossen Oberfläche s Bleies Bleisuperoxyd abgeschieden wird. Die elektromotorische Kraft s polarisirten Elementes beträgt 2,1 Volts. Das abgeschiedene Zink ird bei der Schliessung des Elementes wieder gelöst, während bei den r mit verdünnter Schwefelsäure geladenen Elementen mehr oder we-iger Wasserstoff ungenutzt entweichen kann.

---

[1]) Gladstone und Tribe, l. c. — [2]) Pilleux, Lumière électrique 3, 417, 1881*. — [3]) d'Arsonval, Compt. rend. 90, p. 166, 1880*; Beibl. 4, 219*.

Rousse[1]) setzt die secundären Elemente aus einer Palladiumplatte als negative, und einer Bleiplatte als positive Elektrode in verdünnter Schwefelsäure zusammen. Auch verwendet er eine Eisenblechplatte oder einen Eisenmangancylinder in Lösung von schwefelsaurem Ammoniak ($^4/_{10}$ bis $^5/_{10}$) als negative, eine mit Bleiglätte oder Bleiweiss umgebene Bleiplatte als positive Elektrode. Sutton[2]) nimmt eine positive Elektrode von amalgamirtem Blei und eine negative von Kupfer in Kupfervitriollösung.

868 Diese Elemente halten ihre Ladung, wenn sie geöffnet sind, sehr gut bei; das Bleisuperoxyd löst sich nur sehr langsam. Man kann dieselben durch den an irgend einer Stelle vermittelst einer Wasser- oder Dampfkraft erzeugten Strom einer dynamoelektrischen Maschine laden, nach einem anderen Orte transportiren und dort die Ladung zur Stromerzeugung verwenden. Durch den Strom kann man Wärmewirkungen hervorrufen, elektromagnetische Bewegungsmaschinen treiben u. s. f., bis die Kraft des Elementes erschöpft ist. Auf diese Weise vermag man eine bestimmte in Kilogrammmetern messbare Arbeit an einem Orte in den Elementen aufzuspeichern und mit ihnen zu einem anderen überzuführen. Man bezeichnet deshalb derartige Elemente mit dem Namen Accumulatoren[3]).

So soll z. B. eine geladene Faure'sche Kette von 0,12 m Höhe und 0,24 m Breite, welche 8 kg Blei enthält, während $7^1/_2$ Stunden eine Arbeit von 1 Kilogrammmeter pro Secunde liefern können[4]). Ist die Nutzleistung $^8/_{10}$ der zur Ladung aufgewendeten Arbeit, so wären pro Kilogramm Blei je 4320 Kilogrammmeter Arbeit in ihr aufgehäuft.

Genauere Versuche über die Leistung der Faure'schen Kette haben Allard, Le Blanc, Potier und Tresca[5]) angestellt.

Die gebrauchte Kette bestand aus 35 Elementen, deren jedes mit der Flüssigkeit (verdünnter Schwefelsäure $^1/_{10}$) 43,7 kg wog. Sie waren auf den Quadratmeter Oberfläche mit etwa 10 kg Mennige versehen und wurden durch einen mittelst eines Rheostaten auf der Intensität von 2 bis 3 Ampères erhaltenen Strom einer Siemens'schen dynamoelektrischen Maschine geladen.

---

[1]) Rousse, Compt. rend. **93**, p. 545, 1881*; Beibl. **5**, p. 890*. — [2]) Sutton, Chem. News **44**, p. 298, 1881*, **45**, p. 27, 1882*; Beibl. **6**, p. 118*. — [3]) Die Behandlung der praktischen Seite dieser Anwendung der secundären Ketten gehört nicht hierher. In Betreff verschiedener Anordnungen der Accumulatoren siehe de Pezzer (Polyt. Notizbl. **37**, p. 11, 1882*, Beibl. **6**, p. 250*). Herschel (Nat. **25**, p. 362, 1882*, Beibl. **6**, p. 297*. Statt der Bleiplatte des Faure'schen Accumulators wird Schrot verwendet). Kabath (Nat. **26**, p. 180, 1882*, Beibl. **6**, p. 638). Symons (Zeitschr. f. Opt. u. Mech. **3**, p. 201, 1882*). Schulze (Elektrotechn. Zeitschr. 1882, p. 359*. Die Bleiplatten wurden vor dem Gebrauche mit Schwefel geröstet). — [4]) Reynier, Compt. rend. **92**, p. 951, 109, 1881*; Beibl. **5**, p. 612*; Fr. Géraldy, Lumière électr. **3**, p. 422, 1881*; vgl. auch W. Thomson, Nature **24**, p. 137, 156, 1881*; Beibl. **5**, p. 611*. — [5]) Allard u. s. f., Compt. rend. **94**, p. 600, 1882*; Beibl. **6**, p. 508*.

Die Arbeit der Maschine wurde alle viertel Stunden durch ein Dynamometer, die elektromotorische Kraft durch ein Elektrometer, die Intensität durch ein Galvanometer nach Marcel Deprez und ein Elektrodynamometer von Siemens (nur für die Ladung) gemessen.

So ergab sich z. B., dass bei der Ladung während einer Gesammtarbeit der Maschine, ohne die Nebenarbeit bei der Transmission von 61048 kgm, mit derselben 9569758 kgm, die elektromotorische Kraft der Kette auf etwa 92 Volts stieg, und die aufgespeicherte Elektricitätsmenge 694500 Coulombs betrug, bei der Entladung die elektromotorische Kraft etwa 61,5 war, die Elektricitätsmenge 619600 ausgegeben wurde, und die äussere Arbeit dabei 3809000 kgm ausmachte.

Die bei der Entladung wiedergewonnene Elektricitätsmenge beträgt also etwa 90 Proc., die Arbeit etwa 40 Proc. der gesammten, was erklärlich ist, da die Entladung bei einer geringeren elektromotorischen Kraft vor sich geht.

Anders ausgedrückt, verlangte die Ladung der Säule eine Arbeit von 1 Pferdekraft während 35 Stunden 26 Minuten, wovon nur 66 Proc. in derselben selbst aufgespeichert wurden. Von letzterem Antheil sind wieder nur 60 Proc. bei der Entladung verwerthet worden[1].

Eine ähnliche Polarisation durch feste Ueberzüge, wie bei der Bil- **869**
dung von Superoxyden, bildet sich auf einer Aluminiumplatte, welche als positive Elektrode in verdünnter Schwefelsäure dient, durch eine Schicht von Suboxyd, welche stark negativ ist (vgl. §. 600).

Leitet man mittelst einer Metallplatte (z. B. von Kupfer, Gold, Platin) **870**
als negative Elektrode einen Strom durch eine Lösung eines Salzes, welches dasselbe Metall enthält (z. B. von Kupfervitriol, Goldchlorid, Platinchlorid), und verbindet sie nachher mit einer frischen Platte von gleichem Metall in derselben Lösung, so entsteht im Allgemeinen kaum ein Polarisationsstrom, wenn die Concentrationsänderungen der Lösung an der ersten Platte nicht bedeutend sind, also der Strom nur kurze Zeit gewirkt hat. Wird der Strom mittelst einer negativen Elektrode (z. B. von Kupfer) durch Lösungen von anderen Metallen (z. B. von Zinkvitriol) geleitet, so wird sie nach Abscheidung des letzteren Metalles gegen die frische Platte elektropositiv. Setzt man aber zu der letzteren Lösung eine Spur eines Salzes des Metalles der Elektrode (z. B. von Kupfervitriol), so ist die Polarisation nur in den ersten Momenten, bei schneller Umschaltung etwa durch eine Pendelvorrichtung, durch ein Galvanometer erkennbar[2], verschwindet aber sehr schnell, so dass sie

---

[1]) Vgl. über die Leistungen auch Ayrton u. Perry, Chem. News **45**, p. 97, 1882*; Beibl. **6**, p. 687*. — [2]) Macaluso, Atti dell' Acad. Gioenea di Scienze natur. **14** [3] p. 261*; Beibl. **4**, p. 672, 1880*; vergl. auch Lippmann, J. de Phys. **8**, p. 48*; Macaluso, R. Acad. d. Lincei. Trasunti [3] **5**, p. 1, 1881*; Beibl. **5**, p. 681*.

dann selbst durch ein Capillarelek
den kann [1]), indem sich das zuerst i
der ersten Lösung (Zink) unter Fä
wieder löst. Wie lange die Polaris
det, richtet sich ganz nach der Me
in der Lösung des ersten, nach d
zuerst benutzten Stromes, nach der
Salzes durch die Lösung zur Elek
fallen die Lösung an dem zweiten
auch beim wiederholten Durchleite
wird), nach der Schnelligkeit der Fäl
von seiner elektromotorischen Diff
der Lösung abhängt u. s. f. Die Phä
sehr complicirt. Kann sich, wie be
Kupfervitriollösung das auf ihr n
durch Diffusion in der Lösung ern
Wasserstoff abgeschieden, welcher
So wird dann das Platin stärke
Lippmann beobachtet hat, und
der Hinterseite zeigen.

871 Bei den bisher besprochenen
sation der Elektroden klar; indess
voller Sicherheit die wirklich statt
fläche verfolgen, da dieselben mei
und durch chemische Reactionen
Senkt man zwei blanke Eise
Grove'schen Säule verbunden si
verbindet sie nach kurzer Schliess
sich mit einem Galvanometer, so
welcher als positive Elektrode ged
positiv.

Die Polarisation ist hier dur
wendung von Platindrähten, sie ist
tiv, da der durch sie erzeugte St
subtrahirt.

Lässt man aber die Kette etw
Drähte öfter abwechselnd in ihre
des Galvanometerdrahtes ein, so k
um; der als positive Elektrode dien
entwickelt hat, wird elektropositiv

---

[1]) Lippmann, Compt. rend. 86
Beibl. 3, p. 515*. — [2]) Beetz, Pogg.
tens, Mém. de Brux. 19, p. 1, 1845*

anomal oder positiv. Der durch sie erzeugte Strom addirt sich dem der primären Kette. — Wird der Strom der primären Kette h länger durch die Drähte geleitet, so kehrt sich noch einmal die arisation um, es tritt wieder eine normale Polarisation auf, der itive Eisendraht verhält sich stark elektronegativ. Er hat jetzt die enschaft angenommen, welche man mit dem Namen der Passivität s Eisens bezeichnet, und die, wie wir im nächsten Capitel ausführ- er begründen werden, wahrscheinlichst durch die Bildung einer dünnen ydoxydulhülle auf dem Eisen bedingt ist, welche ihm aber nichts von nem metallischen Glanze raubt.

Verbindet man die auf diese Weise passiv gewordene Eisenelektrode gere Zeit durch das Galvanometer mit der zweiten Eisenelektrode oder t einem frischen Eisendraht, so kehrt sich bald wieder die Polarität n; der vorher passive, elektronegative Draht verhält sich wiederum sitiv gegen den anderen Draht.

Eine Erklärung des Vorganges bei diesen merkwürdigen Polarisa- 872
onserscheinungen kann man darin finden, dass man das zuletzt beschrie- ne Phänomen ebenso gut an einem, auf gewöhnlichem Wege oxydir- n, z. B. über einer Kerzenflamme angelaufenen Eisendraht beobachten nn.

Senkt man einen angelaufenen Eisendraht zugleich mit einem mit m durch ein Galvanometer verbundenen, nicht angelaufenen, blanken isendraht in Kochsalzlösung oder kaustische Lauge, so verhält sich der stere negativ; indess hört der Strom bald auf. In verdünnter Säure hrt sich der Strom hierbei um, um so schneller, je dünner die Oxyd- ut auf dem angelaufenen Draht ist.

Diese Erscheinung rührt nicht von einer Polarisation her, da beim rwärmen, welches die polarisirenden Gase entfernen und daher die Po- risation vermindern würde, die Intensität des Stromes wächst. Der rund derselben ist vielmehr, wie oben, in der elektrolytischen Abschei- ng von Wasserstoff an der Oberfläche des oxydirten Drahtes zu suchen, elcher die feine elektronegative Oxydhaut reducirt und ihm eine reine etallische Oberfläche ertheilt.

Auch ein in Salpetersäure passivirter Eisendraht (s. weiter unten) rhält sich ebenso wie ein über der Flamme angelaufener Draht, nur uss man dann statt der verdünnten Säure eine Salpetersäure verwen- n, welche gerade die richtige Concentration hat, dass der passive Draht ihr nicht activ, der active nicht passiv wird.

Metallisches Eisen, sei es in einem Wasserstoffstrom oder auch in schmolzenem Wismuth erhitzt worden, verhält sich immer gegen nicht hitztes positiv, gerade wie ein von seiner Oxydhülle befreiter, vorher gelaufener oder in Salpetersäure passivirter Eisendraht.

Höchst wahrscheinlich ist demnach frischer Eisendraht mit einer gen reines Eisen sich negativ verhaltenden Schicht bedeckt. Dieselbe

wird durch das Erwärmen oder auch durch die Abscheidung des Sauerstoffs, wenn man den Draht als positive Elektrode verwendet, fortgenommen, und der Draht verhält sich dann, wie reines Eisen, positiv. — Die Schicht wird auch entfernt, wenn man, wie in unserem zweiten Beispiel, den Draht wirklich oxydirt, und darauf die Oxydfläche durch Wasserstoff reducirt. Jedesmal muss indess der Draht vor seinem positiven Verhalten erst mit einer elektronegativen Oxydschicht bedeckt sein.

Nickeldrähte verhalten sich ähnlich wie Eisendrähte, namentlich wenn man die Flüssigkeit erwärmt, in welcher sie als Elektroden benutzt werden, vermuthlich weil die auf ihrer Oberfläche gebildete Oxydhülle sich schwerer löst, als die Oxydhülle des Eisens.

873 Auch bei Elektroden von amalgamirtem Zink in Brunnenwasser und destillirtem Wasser zeigt sich nach E. du Bois-Reymond[1]) die positive Polarisation. Verbindet man die in destillirtem Wasser stehenden Elektroden durch eine Siemens'sche Wippe abwechselnd mit einer Säule und einem Galvanometer, so zeigt dieses zuerst eine negative Polarisation der Elektroden an, welche zu Null wird und bald in eine positive Polarisation übergeht. Hebt man dann den primären Strom auf, so nimmt zuerst noch die positive Polarisation zu, wahrscheinlich weil die negative Polarisation, welche schneller erscheint, als die positive, auch schneller als letztere abnimmt. — Schliesst man die Elektroden im Wasser länger in den Schliessungskreis der primären Säule ein, ehe man sie mit dem Galvanometer verbindet, so erscheint bei Anwendung schwacher Ströme sogleich eine positive Ladung, bei starken indess erst ein schwacher Ausschlag, welcher der negativen Polarisation entspricht, sich aber schnell in den entgegengesetzten umwandelt.

Auch Kupferdrähte[2]) in Kupfervitriollösung zeigen bei Strömen von geringer Intensität Spuren einer positiven Polarisation.

874 Ein ganz ähnliches Beispiel dieser Art hat E. du Bois-Reymond[3]) am käuflichen, eisenhaltigen Zink in Lösung von käuflichem Zinkvitriol beobachtet.

Leitet man durch einen Zersetzungsapparat, welcher Elektroden von Zinkdraht in concentrirter Lösung von Zincum sulfuricum (Pharmac. Bor.) enthält, den Strom eines Grove'schen Elementes während einiger Secunden, so erhält man bei Verbindung der Drähte mit einem Galvanometer vermittelst einer Wippe einen Ausschlag, welcher anzeigt, dass die Elektroden, wie gewöhnlich, normal negativ polarisirt sind. Dasselbe geschieht, wenn man schwache Ströme während kurzer Zeit durch sie hindurch leitet. Lässt man aber die schwachen Ströme längere Zeit oder,

---

[1]) E. du Bois-Reymond, Untersuchungen 1, p. 236 und 610, 1848*; Monatsberichte, 1859, p. 472*. — [2]) Ibid. p. 474*. — [3]) Ibid. p. 450 u. 461*.

B. vermittelst einer Siemens'schen Wippe, oft hinter einander durch hindurchgehen, so beobachtet man beim Umschlagen der Wippe eine tgegengesetzte, anomale, positive Polarisation. Besitzt das Galvanoeter einen Magnet mit kurzer Schwingungsdauer, so zeigt sich noch erst ein kleiner Ausschlag, welcher der normalen Polarisation entrechen würde, und dann erst eine Umkehr des Magnetes und eine Abnkung desselben im Sinne der anomalen, positiven Polarisation.

Beide Polarisationen scheinen also zu gleicher Zeit zu bestehen. Die sitive Polarisation scheint aber mit wachsender Stromintensität in gegerem Grade zuzunehmen, als die negative.

Ebenso braucht die erstere mehr Zeit zur Entwickelung, nimmt aber ch Aufhebung des polarisirenden Stromes langsamer ab, als die negave Polarisation.

In Folge der positiven Polarisation des käuflichen Zinks in Zinktriollösung kann es kommen, dass, wenn bei Verbindung zweier in jene ösung gesenkter Zinkplatten durch einen Draht die Ungleichheit der berflächen beider Platten einen Strom zwischen ihnen erzeugt, dieser rom durch die eintretende Polarisation nicht nur nicht aufhört, sondern Gegentheil an Intensität zunimmt, so dass sich auch die Ungleichheit r Platten vermehrt.

Eisendrähte in Lösung von käuflichem Zinkvitriol gen dieselben Erscheinungen.

Da chemisch reines Zink keine Spur einer positiven Polarisation igt, ist es wohl möglich, dass dieselbe beim käuflichen Zink durch inen Eisengehalt bedingt ist und auf denselben Gründen beruht, wie e §. 871 beschriebene positive Polarisation des Eisens.

Durch diese Veränderungen der Elektroden entstehen leicht Stromes- 875
hwankungen, welche in gewissen Fällen ein abwechselndes Auf- und bsteigen der Stromintensität bedingen. Verwendet man z. B. Elektroden on Kupfer oder besser eine positive Elektrode von amalgamirtem Zink verdünnter Schwefelsäure, so nimmt die Intensität des Stromes durch ie eintretende Polarisation ab. Plötzlich beginnt sie aber wieder zu eigen, um von Neuem zu fallen. Bei jeder solchen Schwankung der ntensität bemerkt man weisse Wolken, welche sich auf der Elektrode ilden[1]) und wohl die Bildung von Oxydschichten anzeigen, welche urch die elektrolytische Wirkung des Stromes entstehen, sich aber aufsen, wenn der Strom zu einem gewissen Minimum herabgesunken ist, nd dann die Oberfläche der Elektrode positiv polarisirt zurücklassen.

[1]) Joule, Phil. Mag. [3] 24, p. 106, 1844*.

V. Unpolarisirbare Elektroden.

876 In gewissen Fällen, namentlich für physiologische Versuche, ist es von grosser Wichtigkeit, Elektroden in einer Lösung anzuwenden, welche wo möglich beim Hindurchleiten von Strömen gar keine Polarisation irgend einer Art zeigen. — Deshalb hat E. du Bois-Reymond (l. c.) eine sorgfältige Untersuchung der Polarisation verschiedener Combinationen mit sehr empfindlichen Hülfsmitteln vorgenommen.

Ein Zersetzungsapparat, welcher die Elektroden und die Lösung enthielt, konnte durch eine Siemens'sche Wippe abwechselnd in den Kreis eines primären Stromes eingefügt und mit einem Spiegelgalvanometer verbunden werden, welches 12000 Windungen eines ganz feinen Kupferdrahtes trug, und bei dem die Ablenkung des Spiegels an einer 2285 mm entfernten Scala abgelesen wurde. — Der primäre Strom wurde durch eine Daniell'sche Kette erzeugt, deren Pole durch einen Draht verbunden waren. Von zwei Punkten dieses Drahtes wurde eine Zweigleitung zu dem Zersetzungsapparat geführt, so dass durch Veränderung dieser Punkte die Intensität des durch denselben geführten Stromtheiles beliebig abgeändert werden konnte (vergleiche Thl. I, §. 631 Anm.). Der Schliessungskreis des primären Stromes enthielt ausserdem eine Widerstandsrolle von dem gleichen, sehr bedeutenden Widerstande wie das Galvanometer, so dass der Widerstand der beiden Schliessungskreise des primären und secundären Stromes als gleich angenommen werden konnte. Durch einen Commutator konnte die Widerstandsrolle aus dem primären in den secundären, das Galvanometer aus dem secundären Kreise in den primären übergeführt werden. Das Verhältniss α der Ablenkungen des Spiegels des Galvanometers durch den secundären und primären Strom ist dann ein Maass für die Polarisation des Zersetzungsapparates.

Es ergab sich bei verschiedenen Drähten:

	Intensität des primären Stromes:	
	etwa die des Muskelstromes a	die des Stromes des ganzen Daniell'schen Elementes a
in verdünnter Schwefelsäure dem Volumen nach)	1	< 1
e in Kochsalzlösung	1	< 1
e in rauchender Salpetersäure	$\frac{1}{33}$	$\frac{1}{37}$
in concentrirter Lösung von etersaurem Silberoxyd	$\frac{1}{1,7} - \frac{1}{1,6}$	$\frac{1}{125} - \frac{1}{138}$
in verdünnter Schwefelsäure ($^1/_5$)	$\frac{1}{1,5}$	—
e in concentrirter Lösung von wefelsaurem Kupferoxyd . . .	Sehr klein	etwa $\frac{1}{155}$
in concentrirter Lösung von flichem Zinkvitriol	$\frac{1}{1,7} - \frac{1}{2,6}$	—
hes Zink in concentrirter Lösung von käuflichem Zinkvitriol .	$\frac{1}{5,5} - \frac{1}{2,3}$	$\frac{1}{79,3}$
Zink in concentrirter Lösung reinem Zinkvitriol	$\frac{1}{2,9} - \frac{1}{3,4}$	$\frac{1}{78,3}$
sung auf das Doppelte verdünnt	0,125	—
amirtes Zink in Lösung von orcalcium	0,244	Bedeutend
be in Brunnenwasser und verdünnter Schwefelsäure	Sehr ungleich	Sehr ungleich
be in Serum von Pferdeblut . .	$\frac{1}{2,3} - \frac{1}{3,6}$	Bedeutend
be in Zinkvitriollösung	0	0
be in Chlorzinklösung	0	0

)ie in dieser Tabelle enthaltenen Werthe gelten nur für die bei ben benutzte Versuchsmethode. Bedient man sich einer Wippe, e die Umschaltung des Zersetzungsapparates aus dem Schliessungs- der primären Säule in den des den Polarisationsstrom mes- 1 Galvanometers langsamer herstellt, so erhält man ganz andere 1, da bei den verschiedenen Combinationen die Polarisation sich ieden schnell herstellt und ungleich schnell abnimmt. — Lei- an einen Strom hinter einander durch eine Zelle, welche Platin-

drähte in rauchender Salpetersäure, und eine zweite, welche Kupferdrähte in Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd enthält, und schliesst durch eine Poggendorff'sche Wippe oder einen ähnlichen, mit der Hand bewegten Commutator beide Zellen gegen einander mit dem Galvanometer zu einem Schliessungskreise, so überwiegt entgegen den oben angegebenen Resultaten bei schwachen primären Strömen die Polarisation der Platindrähte, bei starken die der Kupferdrähte. — Ebenso zeigt sich bei einem gleichen Verfahren die Polarisation von Silberdrähten in Silberlösung bei schwachen Strömen bedeutend grösser, bei starken aber etwas kleiner als die der Kupferdrähte in Kupferlösung. — Bei wachsender Stromintensität erreicht indess auch hier stets die Polarisation ein Maximum, welcher Art sie auch sein mag.

Nach der obigen Tabelle ist allein die Anwendung von Elektroden von amalgamirtem Zink in Lösung von Zinkvitriol oder Chlorzink von keiner merkbaren Polarisation begleitet. Man kann hierbei käufliches, unreines Zink amalgamiren und Lösung von käuflichem Zinkvitriol anwenden, ohne das Resultat zu ändern. — Die erstere Combination hatte schon Matteucci[1]) empfohlen. Dagegen ist weder die von demselben vorgeschlagene Benutzung von Elektroden von amalgamirtem Zink in Chlorcalciumlösung, noch die von ihm und J. Regnauld[2]) angegebene von reinem Zink in Zinkvitriollösung vom Maximum der Leitungsfähigkeit von den Einflüssen der Polarisation frei. — Auch die sonst für unpolarisirbar gehaltenen Combinationen von Platinelektroden in rauchender Salpetersäure und von Kupfer in Kupfervitriollösung zeigen noch eine schwache Polarisation.

Noch durch einen anderen Versuch überzeugte sich du Bois-Reymond von der Nichtpolarisirbarkeit des amalgamirten Zinks in Zinkvitriollösung.

Ein Trog voll Zinkvitriollösung mit zwei Elektroden von amalgamirtem Zink wurde zugleich mit dem Spiegelgalvanometer in den Schliessungskreis einer Grove'schen Kette eingefügt. Wurden nach einander sieben amalgamirte Zinkbleche als Zwischenplatten zwischen die Elektroden in den Kasten eingeschoben, so zeigte sich keine Aenderung des Ausschlages des Spiegels. — Nach diesen Versuchen konnte die Polarisation jeder Platte höchstens $^1/_{5000}$ der elektromotorischen Kraft des Grove'schen Elementes betragen. Der Widerstand der Schliessung war dabei so gross, dass die Aenderung des Widerstandes des die Elektroden enthaltenden Kastens durch Einschieben der Zinkplatten zu vernachlässigen war. — Bei Anwendung von Kupfervitriollösung und Kupferplatten zeigte sich bei diesem Verfahren ebenfalls keine Polarisation, vielleicht weil die positive und negative Polarisation sich gerade aufhoben.

---

[1]) Matteucci, Compt. rend. 43, p. 234 u. 1054, 1856*; Phil. Trans. 1857, 1, p. 131*. — [2]) J. Regnauld, Compt. rend. 38, p. 891, 1854*.

Nach Patry[1]) erweisen sich indess auch amalgamirte Zinkplatten in 877
ungen von käuflichem Zinkvitriol nicht absolut unpolarisirbar. Beim chleiten des Stromes einer Säule durch eine derartige Zelle entwickelt an der negativen Elektrode Wasserstoff und bei ihrer Verbindung gen die Platten eine kleine Polarisation, die sich je nach der Stromesatung von der durch die Ungleichheit der Platten selbst erzeugten ktromotorischen Kraft subtrahirt oder zu ihr addirt. Bei Verbindung Platten mit einem Daniell'schen Element im einen oder anderen an und Messung der Ausschläge eines in den Stromkreis eingeschalen Galvanometers mit sehr grossem Widerstand, sowie bei Abzweing von nur etwa $^1/_{100}$ des Stromes eines Daniell'schen Elementes zu n Platten, ergab sich die elektromotorische Kraft

$$\text{für die Ungleichheit der Platten } e_u = 0{,}00024\ D,$$
$$\text{„ „ Polarisation „ „ } e_p = 0{,}00018\ D.$$

Diese Erscheinungen rühren zum grossen Theil von der freien Säure der Lösung her. Wird letztere einige Stunden mit kohlensaurem inkoxyd digerirt, so wird die elektromotorische Kraft der Ungleichheit ur $e_u = 0{,}00018\ D$ und die Polarisation verschwindet.

Verdünnte Schwefelsäure (specif. Gew. 1,08 bei 27° C.) gab zwischen amalgamirten Zinkelektroden

$$e_u = 0{,}00052 \text{ und } e_p = 0{,}000312.$$

Leitet man nach Oberbeck[2]) nicht zu schwache Ströme (von 878
2 Grove'schen Elementen unter Einschaltung eines erheblichen Widerstandes) durch zwei amalgamirte Zinkplatten in neutralen, sehr verdünnten oder auch concentrirten Lösungen von Zinkvitriol, so erweist sich bei Verbindung mit einer frischen amalgamirten Zinkplatte die Platte, welche als positive Elektrode für den Strom gedient hatte, negativ, die andere positiv polarisirt.

Da Quecksilber-Zinkamalgam bei einem grösseren Gehalt an Zink selbst bei bedeutenden Aenderungen des letzteren seine Stellung in der Spannungsreihe nicht ändert, so dürfte, wenn durch den Strom an der einen Elektrode Zink aufgelöst, an der anderen abgeschieden wird, die Unpolarisirbarkeit auf dieser Eigenschaft beruhen. Bei geringerem Gehalt an Zink würde das Zinkamalgam nicht mehr das gleiche Verhalten zeigen, da es dann mit Aenderung des Zinkgehalts seine Stellung in der Spannungsreihe wesentlich ändert (vgl. Thl. I, §. 649).

---

[1]) Patry, Archives de Genève, N. S. **33**, p. 199, 1868*; Pogg. Ann. **136**, p. 495, 1869*. — [2]) Oberbeck, Pogg. Ann. **154**, p. 445, 1875*. Vergleiche auch über die Polarisation von amalgamirten Zinkplatten die Versuche von Wietlisbach, §. 832.

VI. Polarisation in den Ketten.

879 Alle Ursachen, welche in einem Zersetzungsapparat eine Polarisation hervorrufen können, vermögen dieselbe auch in den von den Strömen durchflossenen Elementen selbst zu erzeugen.

Wir haben schon früher angeführt, dass auf den Erregerplatten einer Kette von Zink und Kupfer oder Platin in verdünnter Schwefelsäure, Salzwasser u. s. f. sich durch die Ablagerung des Wasserstoffs auf dem elektronegativen Metall bei der Schliessung der Kette eine Polarisation herstellt, welche den Strom der Kette bald auf ein Minimum reducirt; dass aber in diesem Falle die Polarisation durch den elektronegativen Bestandtheil der Lösung, z. B. durch den Sauerstoff bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure, oder durch Chlor bei Anwendung von Kochsalzlösung, fortfällt, da sich dieselben mit dem Zink verbinden. Daher vermag eine eine Zeit lang geschlossene Säule, wie schon Ritter[1]) bemerkte, weniger elektrolytisch zu wirken, als eine frisch zusammengesetzte.

Man kann diese Polarisation der negativen Erregerplatten durch den Wasserstoff nachweisen, wenn man eine Zinkplatte mit einer Silberplatte in verdünnter Kochsalzlösung ($^1/_{15}$) verbindet, und dann die Silberplatte mit einer gleichfalls in die Lösung gestellten, nicht mit der Zinkplatte in Verbindung stehenden Silberplatte durch ein Galvanometer verbindet. Die erste Silberplatte ist positiv gegen die zweite. Ebenso verhält sich eine Goldplatte u. s. f. Hierdurch ändert sich scheinbar die Stellung der negativen Metalle, Silber, Kupfer u. s. f. in der Spannungsreihe[2]).

Hat sich bei der Schliessung eines einfachen Elementes durch Abscheidung von Wasserstoff eine Polarisation gebildet, so findet in Folge der dadurch bewirkten Verminderung der Stromintensität die fernere Abscheidung von Wasserstoff immer langsamer statt. So nimmt die Polarisation erst schnell, dann langsamer bis zu einem Maximum zu, und in gleichem Verhältniss die Intensität des Stromes bis zu einem Minimum ab.

880 Die Polarisation übt auf die ursprüngliche elektromotorische Kraft der Kette selbst direct keinen ändernden Einfluss aus; sie subtrahirt sich einfach von derselben. Dies hat Poggendorff[3]) gezeigt. Er bestimmte durch die Compensationsmethode die elektromotorische Kraft E_1 einer Kette (K) aus Zink und Platin in verdünnter Schwefelsäure $= 21{,}62$ bis $21{,}81$, und die eines Grove'schen Elementes (G) $E = 23{,}42$ bis $23{,}26$. Drei Grove'sche Elemente wurden nun mit dem Element K

---

[1]) Ritter, Gilb. Ann. **13**, p. 274, 1803*. — [2]) Marianini, Saggio, Ann. de Chim. et de Phys. **33**, p. 113, 1826; Schweigg. Journ. **49**, p. 39*. — [3]) Poggendorff, Pogg. Ann. **67**, p. 532, 1846*.

so verbunden, dass die elektromotorische Kraft der Grove'schen Säule der des Zinkplatinelementes entgegenwirkte. Hierbei wurde die Platinplatte des letzteren mit Sauerstoff, die Zinkplatte mit Wasserstoff polarisirt. Die elektromotorische Kraft p der Polarisation $Pt_O + Zn_H$ ergiebt sich direct = 18,74 bis 19,50. Es musste also die elektromotorische Kraft der Ketten mit der Polarisation zusammen schwanken zwischen

$$\begin{Bmatrix} 3 \times 23{,}42 - 21{,}62 - 18{,}74 \\ 3 \times 23{,}26 - 21{,}81 - 19{,}50 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 29{,}90 \\ 28{,}47 \end{Bmatrix}$$

Bei verschiedenen Stromintensitäten ergab sie sich bei directen Beobachtungen = 27,60 bis 35,16.

Nur in dem Falle, wo die ursprüngliche elektromotorische Kraft eines Elementes grösser ist, als die darin sich bildende Polarisation, kann dasselbe bei einfacher Schliessung durch einen Metalldraht einen dauernden Strom liefern und das Wasser seiner erregenden Flüssigkeit andauernd zersetzen. Dies kann z. B. geschehen in einem aus einer amalgamirten Zink- und Platinplatte in verdünnter Schwefelsäure bestehenden Element, dessen elektromotorische Kraft etwa im Verhältniss von 25 bis 30 zu 21 grösser ist, als die in demselben allein auftretende Polarisation des Platins durch Wasserstoff[1]). Aehnliche Elemente aus Eisen und Platin oder Eisen und Kupfer, deren elektromotorische Kräfte sich zu der der Polarisation des Platins oder Kupfers in ihnen nur wie 20 bis 15 zu 21 und 11 zu 21 verhalten, sollten dagegen keinen dauernden Strom liefern können.

Da indess die polarisirenden Gase durch die Flüssigkeit, durch Occlusion u. s. f. beständig fortgeschafft werden (vgl. §. 816 u. f.), so bleibt auch bei schwachen elektromotorischen Kräften in dem Schliessungskreise der Kette immer ein geringer Strom und eine schwache Wasserzersetzung übrig.

Wenn ein einzelnes Element bei der Schliessung durch einen Metalldraht in seiner Erregerflüssigkeit das Wasser nicht dauernd zersetzen und einen Strom liefern kann, so kann dies auch nicht in einer Säule von n solchen Elementen stattfinden, da in jedem einzelnen Element die elektromotorische Kraft durch die Polarisation aufgehoben wird[2]).

Da die Grösse der Polarisation innerhalb gewisser Grenzen von der 881
Dichtigkeit der Ströme abhängt, so ist sie auch in den einfachen Elementen unter sonst gleichen Umständen um so kleiner, die Abnahme der Intensität des durch dieselben erzeugten Stromes um so geringer, je grösser der Gesammtwiderstand des Schliessungskreises des Elementes ist.

Das Gleiche gilt selbstverständlich auch von den Strömen einer aus mehreren Elementen zusammengesetzten Säule. — Bei verschiedenen, aus gleichen Elementen erbauten Säulen ist bei gleicher Schliessung die Polarisation um so stärker, die Intensität des Stromes nimmt um so

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. 70, p. 180, 1847*. — [2]) Vgl. auch Poggendorff, Pogg. Ann. 70, p. 177, 1847*.

schneller ab, je grösser die Anzahl der Elemente der Säule ist, da mit dieser die Intensität des primären Stromes zunimmt. — Je mehr der äussere Widerstand gegen den inneren Widerstand der Säulen verschwindet, desto mehr ist die Wirkungsabnahme bei Säulen von verschiedener Elementenzahl die gleiche, da dann die Intensität ihrer Ströme vor dem Eintritt der Polarisation gleichfalls immer mehr die gleiche ist [1]).

Bei gleicher Stromintensität nimmt ferner die Kraft eines Elementes mit grossen Metalloberflächen viel langsamer ab, als die eines mit kleinen Oberflächen, da in jenem die Stromesdichtigkeit geringer ist. Da nun in den einfachen Elementen die Polarisation wesentlich durch die Abscheidung des Wasserstoffs bedingt ist, so wird, wenn man die Kupfer- oder Platinplatte eines solchen Elementes grösser macht als die Zinkplatte, die elektromotorische Kraft desselben durch die Polarisation weniger geschwächt, als wenn die Zinkplatte bedeutend grösser als die Kupfer- oder Platinplatte ist [2]). Deshalb umgiebt man in cylindrischen Elementen lieber einen kleinen Zinkcylinder mit einem weiteren Kupfercylinder, als umgekehrt.

Ein Verhältniss der Oberflächen von 1 : 8 bis 1 : 16 scheint im Allgemeinen hierbei zur Erreichung des Maximums des Effectes zu genügen. Diese Resultate gehen auch schon aus den Versuchen von Fechner über den Uebergangswiderstand (§. 723) hervor.

Bei Elementen, in denen keine wesentliche Polarisation stattfindet, z. B. Daniell'schen und Grove'schen Elementen, ist es dagegen gleichgültig, welche der beiden Erregerplatten die grössere ist [3]).

882 Da sich nach Crova (§. 750) die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft p der Polarisation von der Intensität I des polarisirenden Stromes durch eine Gleichung

$$p = A - Be^{-\alpha I}$$

darstellen lässt, wo A, B und α Constante sind, so erzeugt ein inconstantes Element von der ursprünglichen elektromotorischen Kraft E und dem inneren Widerstand R, wenn es durch eine Leitung vom Widerstand r geschlossen wird, einen Strom, dessen Intensität

$$I = \frac{E - p}{R + r} = \frac{E - A + Be^{-\alpha I}}{R + r} = \frac{C + Be^{-\alpha I}}{R + r}$$

ist, wo $C = E - A$ gesetzt wird.

Bestimmt man bei Einschaltung zweier Widerstände r und starker Stromintensität, wo $Be^{-\alpha I}$ nahezu gleich Null zu setzen ist, den entsprechenden Werth I und daraus den Werth R, so kann man direct bei grösseren Widerständen durch Messung der nunmehr variablen, kleineren Intensität I die Formel prüfen. Nach Crova [4]) lässt sich bei verschie-

---

[1]) Ueber diesen sowie die folgenden Punkte siehe namentlich Fechner's Maassbestimmungen. — [2]) Marianini l. c. — [3]) Daniell, Phil. Trans. 1842, 2, p. 140*. — [4]) Crova, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 4, p. 37, 1865*.

…en, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Elementen, deren Metall…tten 12 cm hoch, 7 mm breit sind, und welche alle im Vacuo untersucht …rden, um die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft zu beseitigen, die …tensität I darstellen durch die Werthe

$$\text{Zink-Platin:}\quad I = \frac{26,898 + 2,886\, e^{-21,78\, I}}{33,2 + r},$$

$$\text{Zink-Kohle:}\quad I = \frac{15,239 + 10,376\, e^{-12,034\, I}}{28,86 + r},$$

$$\text{Zink-Eisen:}\quad I = \frac{15,736 + 7,635\, e^{-15,638\, I}}{33,3 + r},$$

$$\text{Zink-Kupfer:}\quad I = \frac{15,677 + 3,869\, e^{-15,502\, I}}{23,8 + r}.$$

Als Einheiten der elektromotorischen Kraft und des Widerstandes …nd die §. 750 angeführten gewählt[1]).

Wird eine aus einer Flüssigkeit und zwei Metallen zusammen…estellte Kette nach dem Gebrauch eine Zeit lang geöffnet, so wirkt sie 883

[1]) Branly (Compt. rend. 74, p. 528. 1872*) (vgl. §. 738) hat die Polarisation in …r Kupfer-Zinkkette während des Stromes in folgender Weise gemessen: In einem …it verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{50}$) gefüllten, 40 cm langen und 4 cm weiten …lastroge standen an den zwei Enden 4 qcm grosse Platten von amalgamirtem …ink und Kupfer Z und C im Abstand von 37,5 cm einander gegenüber. Beide …latten waren durch einen Draht von verschwindendem Widerstand unter …nander verbunden. Zwischen diesen Platten befanden sich in Abständen von …sp. 9,3 und 27,2 cm von C zwei andere, sehr wenig in die Flüssigkeit tauchende …upferplatten C_1 und C_2. Vermittelst eines etwas abgeänderten Thomson'…hen Quadrantelektrometers wurden die Potentialdifferenzen zwischen den ein…lnen Platten gemessen. Bestimmt man die Differenzen $CC_2 - CC_1$ oder …$C_2 - ZC_1$, so ergeben dieselben, dividirt durch den Abstand C_1C_2, das Ge…lle der Spannungen für 1 cm in der Kette (0,54). Wird dieser Werth mit 37,5 …ultiplicirt, so erhält man die elektromotorische Kraft $E_1 - p$ der geschlosse…en Kette (20,27). Wird ebenso von der Spannung CC_1 (50,5) die dem Gefälle …r 9,3 cm entsprechende Spannung (5,02) subtrahirt, so erhält man die elektro…otorische Kraft der Polarisation des Kupfers 45,48. Bei Verbindung der Pole …r geöffneten Kette mit dem Elektrometer ergiebt sich die elektromotorische …raft E vor der Schliessung, welche gleich Eins gesetzt ist. Ist die Intensität …nes Stromes, der in einer Minute 0,45 mg Kupfer aus concentrirter Kupfer…sung abscheidet, gleich Eins, so folgt aus den Versuchen

I	E	$E_1 - p$	p
1000	1	0,29	0,66
203	1	0,41	0,58
36,5	1	0,67	0,47
17	1	0,97	0,02

Die Polarisation nimmt also mit abnehmender Stromintensität sehr schnell …b. Die elektromotorische Kraft der geschlossenen Kette E_1 ist der der geöffne…n E bis zur Intensität $I = 20$ nahezu gleich; bei grösserer Intensität sollte …E_1 kleiner als E sein; indess sind die Differenzen doch zu klein, um darauf …eitere Schlüsse zu bauen.

beim Schliessen wieder stärker[1]), indem sich namentlich der polarisirende Wasserstoff allmählich in der Flüssigkeit auflöst[2]).

Wird ferner der Schliessungskreis einer Kette verändert, indem man in denselben grössere Widerstände als vorher einführt, so vermindert sich dadurch die Stromintensität und zugleich die Polarisation, wenn nicht noch nach der Einschaltung der neuen Widerstände die Intensität so bedeutend ist, dass die Polarisation das Maximum ihres Werthes bewahrt. Stellt man daher nach Entfernung derselben die alte Schliessung wieder her, so ist die Intensität des Stromes in derselben anfänglich grösser als vorher.

Wird umgekehrt während der Schliessung der Widerstand verringert, so nimmt die Polarisation zu, und die Intensität des Stromes ist bei Wiederherstellung der Schliessung gegen vorher vermindert.

Wird während der Schliessung eines einfachen Elementes die Oberfläche seiner negativen Erregerplatte verringert, so wächst dadurch die Polarisation, da auf der freien Oberfläche jener Platte die Dichtigkeit des Stromes, mithin auch die Dichtigkeit des abgelagerten Wasserstoffes zunimmt. Bei Wiederherstellung der früheren Verhältnisse zeigt sich daher die Stromintensität verringert. — Bei einer gleichen Aenderung der Oberfläche der positiven Erregerplatte tritt dies nicht ein, da dieselbe nicht polarisirt wird.

Man bezeichnet die durch diese und ähnliche Umstände in Folge der Polarisation stattfindenden Aenderungen der Intensität des Stromes einer Kette mit dem Namen des **Wogens der Kraft der Kette**.

Da innerhalb gewisser Grenzen die Polarisation mit der Dichtigkeit des Stromes bis zu einem Maximum zunimmt, so ist der Umfang des Wogens um so kleiner, je grösser der Widerstand des Schliessungskreises einer Kette ist[3]). Das Wogen ist daher in einer mit Brunnenwasser geladenen Kette bedeutender, als in einer mit reinem Wasser gefüllten, bei langen Schliessungen kleiner als bei kurzen. Es ist ferner bei gleicher Stromintensität geringer bei Elementen mit grossen Erregerplatten, als bei solchen mit kleinen u. s. f.

884 Da die Polarisation durch Wasserstoff von dem Metall abhängt, welches damit beladen ist, so muss auch die elektromotorische Kraft der nach Art der Smee'schen Kette construirten Elemente Zink oder Natriumamalgam, verdünnte Schwefelsäure, Platin oder Silber oder Kupfer nach längerem Gebrauch je nach der Natur des letzteren Metalls verschieden sein, wie sich auch bei ihrer Messung mit dem Elektrometer zeigt. Ist die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes D, so ist nach Beetz[4]) bei offener Kette und drei Minuten nach der Schliessung die elektromotorische Kraft

---

[1]) Ritter, Gilb. Ann. **13**, p. 265, 1803*. — [2]) Henrici, Pogg. Ann. **47**, p. 442, 1839*. — [3]) Ohm, Schweigg. Journ. **64**, p. 138, 1832*. — [4]) Beetz, Wied. Ann. **10**, p. 358, 1880*.

	Zn-Pt	Zn-Cu	Zn-Ag
offen	1,52	0,98	1,23
geschlossen	0,72	0,46	0,51
Δ	0,80	0,54	0,72

	Na-Pt	Na-Cu	Na-Ag	Na-Zn
offen	2,31	1,79	2,05	0,78
geschlossen	1,33	1,14	1,22	0,68
Δ	0,98	0,65	0,83	0,10

Die drei ersten Elemente enthielten die Elektroden in zwei durch einen Heber verbundenen Gläsern, die vier letzten das dickbreiige Natriumamalgam in einem Thoncylinder.

Die Differenz der elektromotorischen Kräfte zwischen den entsprechenden Zink- und Natriumelementen ist hier vor und nach der Schliessung 0,79 bis 0,82 (direct beob. 0,78) und 0,61 bis 0,71 (direct beob. 0,68).

Ganz ähnliche Versuche haben später Naccari und Guglielmo[1]) angestellt, bei denen sie bei geschlossener Kette die Stromintensität durch eingeschaltete Rheostatenlängen änderten, die Ketten in einem gegebenen Moment aus der Schliessung loslösten und mit dem Elektrometer verbanden. Hiernach betrug die elektromotorische Kraft

	Zn Pt	plat. Pt	Kohle	Cu
bei offenem Element	1,41	1,56	1,38	0,96
beim stärksten Strom	0,60	0,71	0,44 bis 0,30	0,53

Der Einfluss der Stromintensität zeigt sich bei Einschaltung der Widerstände, mögen sie wachsen oder abnehmen, stets in dem Sinn, dass mit wachsender Stromintensität die elektromotorische Kraft abnimmt und umgekehrt. Bei Platin findet diese Aenderung sehr schnell mit veränderter Intensität statt, bei Kohle sehr langsam; bei platinirtem Platin sinkt die elektromotorische Kraft nur wenig unter 0,75, selbst wenn man noch in gleichem Sinne mit dem Eigenstrom des Elementes den Strom von zwei Bunsen'schen Elementen hindurchleitet.

Hier ist also in keiner Weise die elektromotorische Kraft von der Natur der negativen Elektrode unabhängig, obgleich z. B. bei der Combination Na-Zn von Beetz das Zink nicht von den Säuren aufgelöst wird. Die Elektrode dient also nicht allein als Leiter; vielmehr ist die Polarisation p, welche jedenfalls von der Abscheidung des Wasserstoffs an ihr herrührt, auch nach ihrer Natur verschieden, und z. B. bei den Natriumelementen, welche eine stärkere elektromotorische Kraft besitzen, auch grösser. Ebenso erlangen die Elemente nach dem Oeffnen um so langsamer ihre Kraft wieder, je stärker die negative Elektrode den Wasserstoff festhält, wie z. B. Platin[2]).

---

[1]) Naccari und Guglielmo, Atti di Torino **16**, 1881*; Beibl. **5**, p. 451*. — [2]) Die gegentheilige Ansicht (F. Exner, Wien. Ber. [2] **78**, p. 347*, **80**, p. 18, 1879*; Wied. Ann. **6**, p. 353, 1879*, **10**, p. 268, 1880*) wonach die

Die Differenz Δ der elektromotorischen Kräfte vor und nach dem Schliessen (z. B. bei der Zink-Platinkette nach Beetz $\Delta = 0{,}80$) entspricht vollständig der direct gefundenen elektromotorischen Kraft zwischen dem reinen und dem mit Wasserstoff beladenen Metalle (z. B. Pt_H und H_2SO_4 verd., Pt = 0,814 *D*). In ähnlicher Weise verhält es sich bei der Polarisation der Metalle durch andere Gase.

885 Wir haben schon §. 766 erwähnt, dass eine mit Wasserstoff beladene Platinplatte während der Schliessung eine viel grössere Polarisation annimmt, als die elektromotorische Kraft eines geöffneten Smee'schen Elementes Zn, verd. H_2SO_4 Pt, Cu u. s. f., so dass sein Strom dabei fast auf Null sinkt. Nach Fromme[1]) ist sie z. B. nach Versuchen mittelst der Methode von Fuchs (§. 736) bei einem äusseren Widerstand gleich Null, wenn die Platinfläche nur 1 qmm gross ist, 0,025 *D*, bei 9000 Q.-E. äusserem Widerstand gleich 0,394. Nach Guglielmo[2]) ist sie nach der Methode von Mance im Mittel 0,48 *D*. Sehr schnell nach dem Oeffnen steigt sie aber auf 0,7 *D*, da die Polarisation schnell auf 1,5 — 0,7 = 0,8 *D* fällt. Eben dieselbe Kraft ergiebt sich bei der Schliessung sofort, wenn die Metalle des Elementes nicht in getrennten Gläsern stehen, sondern in demselben nahe bei einander unverbunden verweilen, so dass der durch die Einwirkung des Zinks auf die Schwefelsäure entwickelte Wasserstoff zum Platin gelangt[1]). Je kleiner die Oberfläche des Platins ist, desto schneller nähert sich hierbei die elektromotorische Kraft dem Werth 0,7. Wird Wasserstoff an der Platinplatte durch die Flüssigkeit geleitet, so sinkt die elektromotorische Kraft schon im geöffneten Elemente auf 0,708 *D*.

Bei längerem Oeffnen des polarisirten Elementes bleibt seine elektromotorische Kraft 0,7 *D*, das Platin behält seine Beladung mit Wasserstoff.

Bei einem Element Zn, H_2SO_4, Au zeigt sich die Polarisation schwächer; nach dem Oeffnen des Stroms steigt bei denselben, sowie bei Ersatz des Goldes durch Silber und Kupfer, der Ausschlag des mit dem Element verbundenen Elektrometers der Reihe nach immer schneller, so dass sich der absorbirte Wasserstoff langsam ablöst[1]).

886 Alle Ursachen, welche die polarisirenden Gase von den Oberflächen der Erregerplatten eines Elementes entfernen, vermehren seine Wirksamkeit.

---

elektromotorische Kraft der nach Art der Smee'schen Elemente aus Zink und Schwefelsäure und einem beliebigen indifferenten Metall combinirten Elemente von der Natur des letzteren unabhängig sein und stets 0,732 *D* wäre (was der beim Ersatz des Wasserstoffs in der verdünnten Schwefelsäure durch Zink erzeugten Wärme entsprechen sollte, siehe Arbeitsleistungen bei der Elektrolyse), ist demnach nicht aufrecht zu erhalten.

[1]) Vgl. Fromme, Wied. Ann. **12**, p. 399, 1881*. Derselbe fand die elektromotorischen Kräfte der Elemente Zn, verd. H_2SO_4, M vor der Schliessung mittelst des Quadrantelektrometers: M = Pt: 1,507 *D*, Au 1,435, C 1,374, Ag 1,214, Cu 0,977. — [2]) Guglielmo, Rivista Scient. Industr. **13**, p. 282, 1881*; Beibl. **6**, p. 295*.

ättelt man daher ein aus einer Zink- und Kupferplatte in verdünnter wefelsäure bestehendes und durch ein Galvanometer geschlossenes ment, oder bewegt man die Kupferplatte allein oder reibt ihre Oberche mit der Fahne einer Feder, so wird durch die Fortschaffung des larisirenden Wasserstoffs (resp. der daselbst gebildeten schlecht leiten. verdünnten Säure) die Stromintensität gesteigert.

Aus demselben Grunde vermehrt sich die Intensität des Stromes er Säule vorübergehend, wenn man sie unter die Glocke einer Luftmpe setzt und die Luft auspumpt [1]), da sich hierdurch die Polari-ion durch den Wasserstoff vorübergehend vermindert. Sehr bald mmt jedoch die Intensität wieder ab, und die Säule wird unwirksamer in der Luft, deren Sauerstoff den polarisirenden Wasserstoff oxyrt (s. u.). Umgekehrt vermindert Steigerung des Luftdrucks die Intenät des Stromes vorübergehend [2]).

Giesst man an dem negativen Metall eines Kupferzinkelementes nach m Aufhören seines Stromes neue Säure ein, so verdrängt sie die um s Kupfer liegende, mit Wasserstoff gesättigte Flüssigkeitsschicht, der ie Kupferplatte polarisirende Wasserstoff löst sich zum Theil auf, und er Strom beginnt von Neuem. Alleiniges Zugiessen von Säure zur Zinklatte hat selbstverständlich keinen Erfolg.

Die Erhöhung der Temperatur der erregenden Flüssigkeit des Elementes vermindert an der negativen Erregerplatte die Polarisation durch Wasserstoff (vgl. §. 852 u. flgde.). — Die durch diese Verminderung der Polarisation erfolgende Zunahme der Stromintensität [3]) bleibt dann auch beim Abkühlen noch einige Zeit bei, bis sich die Polarisation wieder in ihrer früheren Grösse herstellt. — Deshalb glaubte Marianini [4]), dass durch einmaliges Erwärmen die Leitungsfähigkeit der Lösungen dauernd verbessert werden könnte.

Auch wenn von aussen dem Wasser der einfachen Kupfer-Zink-Kette 887
Substanzen zugeführt werden, welche den an ihrer negativen Erregerplatte auftretenden Wasserstoff vernichten, erhöht sich ihre Wirksamkeit.

Während daher die Intensität des Stromes einer Volta'schen Säule in Stickstoff, Wasserstoff, dem luftleeren Raume schnell abnimmt, behält sie ihre Wirksamkeit in der Luft oder besser noch im Sauerstoffgas länger bei [5]). Dabei wird das Sauerstoffgas allmählich von der Säule absorbirt [6]).

---

[1]) Haldane, Nicholson's J. 4, p. 241*; Gilb. Ann. 7, p. 192, 1801*. Biot und Cuvier, Ann. de Chim. 39, p. 242, 1802*; Gilb. Ann. 10, p. 161*. — [2]) De la Rive, Archives de l'Electr. 3, p. 161*. — [3]) Gay-Lussac und Thénard, Recherches physico-chimiques 1, p. 24, Paris 1811*; Gilb. Ann. 38, p. 141*. — [4]) Marianini, Saggio u. Schweigg. Journ. 49, p. 45 u. 266, 1827*. — [5]) Biot u. Cuvier, Ann. de Chim. et de Phys. 39, p. 242, 1802*; Gilb. Ann. 10, p. 31 u. 161, 1802*; van Marum, Gilb. Ann. 10, p. 155, 1802*. — [6]) Davy, Nicholson's Journ. 4, p. 337, 380 und 394; Gilb. Ann. 8, p. 1, 1801*. Haldane, l. c.

Deshalb vermehrt sich auch momentan die Intensität des Stromes eines einfachen Elementes, wenn man die negative Erregerplatte aus der Flüssigkeit heraushebt und sie wieder in dieselbe einsenkt. — In einer Wasserstoffatmosphäre ist derselbe Process ohne Erfolg [1]).

In gleicher Weise bewirkt auch in Folge des Luftzutrittes das Lüften einer zusammengepressten Volta'schen Säule eine vorübergehende Zunahme ihrer Kraft [2]).

888 Die Vermuthung, dass hierbei der Sauerstoff durch directe Oxydation der positiven (Zink-) Platten in der Säule wirksam sei, ist irrig, da der gewöhnliche Sauerstoff sehr schwach elektromotorisch wirkt [3]) (z. B. in der Gaskette). — Dies ergiebt sich noch deutlicher aus Versuchen von Beetz [4]), bei welchen er zwei gleiche Platin-Zinkelemente, das eine mit lufthaltigem, das andere mit luftfreiem Wasser füllte, und sie nun in einem Stromkreis einander entgegenstellte. Ein zugleich eingefügtes Galvanometer zeigte keinen Ausschlag, so dass beide Elemente ganz gleiche elektromotorische Kräfte besitzen. Stellte er indess die beiden Elemente erst in gleicher Stellung hinter einander in den Stromkreis, dass in ihnen ein Strom entstehen konnte, der zersetzend wirkte, so zeigte bei nachheriger Entgegenstellung das Element mit lufthaltigem Wasser ein Uebergewicht, da jetzt in ihm die Polarisation in Folge der Oxydation des polarisirenden Wasserstoffes durch den Sauerstoff der Luft geringer geworden ist.

Auch direct hat Beetz gezeigt, dass der Sauerstoff der Luft nur auf die negative Platte der Säule depolarisirend, nicht aber durch seine oxydirenden Eigenschaften auf die positive elektromotorisch erregend wirkt. Er setzte auf ein Glas einen Kork, durch welchen zwei Glasröhren hindurch gesteckt waren. In der einen (*P*) war ein Platinstreif, in der anderen (*Z*) ein Zinkstreif vermittelst oben auf die Röhren aufgesetzter, luftdicht schliessender Korke befestigt. Von den Streifen gingen Drähte zu einem Galvanometer. Der ganze Apparat wurde mit ausgekochtem Wasser gefüllt. Der Strom des so bereiteten Elementes wurde bald durch die eintretende Polarisation äusserst schwach. Blies man nun durch ein durch den Kork auf dem Glase gehendes Capillarrohr einige Luftblasen zu der Zinkplatte im Rohr *Z*, so stieg die am Galvanometer beobachtete Intensität des Stromes sehr wenig und nur im ersten Moment, vermuthlich nur durch die Erschütterung des Apparates. Beim Einblasen von Luft in das den Platinstreif enthaltende Rohr *P* nahm dagegen die Intensität des Stromes sehr stark zu [5]).

---

[1]) Joule, Phil. Mag. **20**, p. 101, 1842*. — [2]) Parrot, Gilb. Ann. **21**, p. 198, 1805*. — [3]) Adie, Edinb. u. Phil. Journ. **38**, p. 97 u. **39**, p. 327; Phil. Mag. **31**, p. 350, 1847*. de la Rive, Archives de Genève **1**, p. 167, 1846*. — [4]) Beetz, Pogg. Ann. **74**, p. 381, 1849*. — [5]) Vergl. auch Viard, Ann. de Chim. et de Phys. **36**, p. 129, 1852*, und **42**, p. 5, 1854*.

Aus demselben Grunde kann man die durch die Polarisation geschwächte Wirksamkeit einer länger geschlossenen Säule temporär wieder herstellen, wenn man durch sie den Strom einer stärkeren Säule in der Richtung hindurchleitet, dass er dem Strom der ersten Säule entgegenwirkt. Durch die elektrolytische Wirkung der zweiten Säule wird hierbei Sauerstoff an den durch Wasserstoff polarisirten Platten der ersten Säule entwickelt, und so ihre Polarisation aufgehoben [1]). 889

Wird daher eine Kette, welche für sich in Folge der Polarisation nur eine schwache Wirkung zeigt, einer stärkeren entgegengestellt, deren Strom ihre Polarisation vernichtet, so scheint sie in dieser Verbindung eine stärkere elektromotorische Kraft zu entwickeln, als für sich allein; die im Schliessungskreise thätige elektromotorische Kraft ist kleiner als die Differenz der ursprünglichen elektromotorischen Kräfte. Dies kann selbst bei entgegengesetzter Verbindung zweier constanter Ketten, einer Grove'schen und Daniell'schen, geschehen, wo sich dann auf der Zinkplatte der letzteren der stärker elektromotorische Wasserstoff abscheidet. Durch diese Polarisation wird die Constanz des Stromes beeinträchtigt. Bei Verbindung der Ketten in gleicher Richtung ist dagegen der Strom constant, und die elektromotorische Kraft der Summe der ursprünglichen Kräfte gleich.

Ebenso wie der Sauerstoff selbst bewirken andere Stoffe, welche zu der Flüssigkeit einer einfachen Kette hinzugesetzt werden, wenn sie das Erscheinen des polarisirenden Wasserstoffs verhindern, eine grössere Constanz ihrer Wirkung, so z. B., wie schon Davy [2]) beobachtete, der Zusatz von Eisenoxydlösungen oder Salpetersäure zu dem Wasser einer aus Zink und Kupfer oder Platin oder Kohlenplatten zusammengestellten Säule. 890

Selbstverständlich braucht der das Auftreten des Wasserstoffs verhindernde Stoff nur an der negativen Erregerplatte der Kette angehäuft zu sein. Aus diesem Grunde bedient man sich jetzt allgemein der Elemente mit zwei Flüssigkeiten. In den Elementen von Grove, Bunsen und den Eisenelementen geschieht die Oxydation des Wasserstoffs durch Umgeben des Platins, der Kohlen- oder Eisencylinder mit Salpetersäure, und letztere wird hierbei zu Untersalpetersäure reducirt, welche in rothen Dämpfen entweicht. Bei Ersatz der Salpetersäure durch Chromsäure oder ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure reducirt sich entsprechend die Chromsäure zu Chromoxyd. Ebenso erscheint in der Daniell'schen Kette kein Wasserstoff, sondern es reducirt sich dafür metallisches Kupfer an der negativen Kupferplatte derselben aus der umgebenden Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, während die Säure und der Sauerstoff des letzteren mit dem Wasserstoff der die Zinkplatte umgebenden Schwefelsäure an der Grenzfläche beider Flüssigkeiten zusammen-

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. 55, p. 56, 1842*. — [2]) Davy, Nicholson's Journ. 4, p. 296, 337, 380, 394 und 527; Gilb. Ann. 8, p. 310, 1801*.

trifft. Ist indess die Lösung des schwefelsauren Kupferoxyds sauer, wie nach längerem Gebrauch der Säule, so scheidet sich auch etwas Wasserstoff auf der Kupferplatte aus und dann vermehrt z. B. Erschüttern oder Zuleiten von Luft zu derselben die Intensität des Stromes ein wenig; ein deutlicher Beweis, dass auch bei dieser sogenannten constanten Säule eine geringe Polarisation eingetreten war [1]).

Auch die Polarisation durch elektromotorisch wirkende feste Ueberzüge, durch Abscheidung der Ionen in der Lösung u. s. f. kann sich in den Elementen bilden. — Ebenso kann sich die innere Polarisation und die Polarisation an der Grenzfläche zweier Lösungen in Elementen mit zwei Flüssigkeiten herstellen, in denen letztere durch poröse Wände von einander getrennt sind. Indess sind die elektromotorischen Kräfte dieser letzteren Polarisationen so gering, dass sie gegen die elektromotorische Kraft der Ketten selbst fast verschwinden.

891 In den Gasketten [2]), die z. B. aus Platinblechen erbaut sind, welche abwechselnd in Röhren voll Wasserstoff und Röhren voll ausgekochter verdünnter Schwefelsäure eintauchen, vermindert sich bald die Stromintensität durch elektrolytische Abscheidung von Wasserstoff auf den Platinblechen in der verdünnten Säure. Enthalten letztere Röhren dagegen Sauerstoffgas, welches selbst nur sehr schwach elektromotorisch wirkt, so verbindet sich dasselbe am Platin mit dem in statu nascendi abgeschiedenen Wasserstoff, und die Polarisation wird aufgehoben; der Strom dauert fort. Ebenso ist eine Gaskette, wie die beschriebene, wenn sie unter eine Glasglocke voll Stickstoff gestellt wird, bald ganz unthätig, während sie in der Luft und unter einer Glocke voll Sauerstoff länger wirksam ist. Dabei wird der Sauerstoff langsam durch die verdünnte Säure des Gaselementes absorbirt [3]).

Dass auch bei diesen Ketten der etwa im Wasser gelöste Sauerstoff die primäre elektromotorische Kraft nicht ändert, hat Beetz [4]) gezeigt.

In die Schenkel eines U förmigen Glasrohres, welches an der Biegung eine Oeffnung hatte, waren sorgfältigst gereinigte Platindrähte eingelöthet. Das Rohr wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, mit der Oeffnung nach oben in ein Gefäss mit Schwefelsäure gelegt und sorgfältigst längere Zeit, zuletzt unter dem Recipienten der Quecksilberluftpumpe, ausgekocht. Wurde dann der eine Schenkel mit Wasserstoff gefüllt, so ergab sich am Elektrometer die elektromotorische Kraft zwischen beiden Platindrähten sofort und resp. nach 1, 5, 10 Minuten gleich 0,5, 0,6, 0,7 und 0,82 D, indem sich allmählich das Platin mit Wasserstoff sättigte. Nach längerer Zeit diffundirte derselbe zum anderen Draht und die elektromotorische Kraft nahm ab. Der Werth 0,82 D stimmt mit

---

[1]) Beetz, Pogg. Ann. **79**, p. 101, 1850*. — [2]) Grove, Phil. Mag. **24**, p. 268*; Phil. Trans. 1843, **2**, p. 1*. — [3]) Vgl. auch de la Rive, Archives de l'El. **3**, p. 525, 1843*. — [4]) Beetz, Wied. Ann. **10**, p. 358, 1880*.

früher von Beetz (0,814) und Peirce (0,807) bei weniger sorg- ausgekochtem Wasser erhaltenen überein.

Setzt man zwischen die Kupfer- und Zinkplatte eines gewöhnlichen, verdünnter Säure geladenen Elementes eine Platinplatte oder baut eine gewöhnliche Volta'sche Säule aus einzelnen Metallplatten, von Zink und Kupfer, und befeuchteten Tuchscheiben auf, und ebt in die Säule Zwischenplatten von Platin oder Kupfer ein, wie in folgendem Schema: 892

Zink, Tuch, Kupfer, Tuch, Platin, Tuch, Zink, Tuch, Kupfer,

werden die Zwischenplatten bei der Schliessung der Säule auf beiden en durch die elektrolytisch ausgeschiedenen Gase polarisirt, und der om der Säule nimmt sehr stark ab. Diese Abnahme wächst mit der zahl der Zwischenplatten.

Verbindet man zwei Zwischenplatten einer geschlossenen Säule mit- st zweier Drähte mit einem Galvanometer, so erhält man in demselben öme, die aus dem Hauptstrom der Säule abgeleitet sind.

Je nach der Grösse der durch die Polarisation der Zwischenplatten schwächten elektromotorischen Kraft der ausserhalb und zwischen den ischenplatten liegenden Theile der Säule können diese Ströme ver- hiedene Intensität und Richtung haben. Die Gesetze derselben folgen dess unmittelbar nach dem Ohm'schen Gesetz aus den in jedem Zweige r Schliessung vorhandenen elektromotorischen Kräften und Wider- änden.

Dadurch sind die vielen, oft sehr verworrenen und widersprechen- n Angaben über die Wirkung der Zwischenplatten völlig ins Klare ge- acht und fortan ohne weiteres Interesse[1]).

893 Folgende Erscheinung gehört ebenfalls hierher: Leitet man durch nen mit einem befeuchteten Faden umgebenen Draht *abcd* einen Strom n *b* nach *c*, so scheiden sich die Ionen der Flüssigkeit in *b* und *c* aus d erzeugen dadurch nach dem Oeffnen des Stromes Polarisationsströme, e in den einzelnen Theilen des Drahtes resp. von *c* nach *b*, von *a* nach von *c* nach *d*, und in dem umgebenden Faden entgegengesetzt fliessen. n mit zweien, zwischen *a* und *b*, *b* und *c*, *c* und *d* liegenden Stellen s Drahtes verbundenes Galvanometer zeigt daher Ströme an, die im sten Fall dem primären Strom in *bc* entgegen-, in den beiden letzten eichgerichtet sind. Sie steigen je nach der Natur des Drahtes und r Ionen in *ab* (Platindraht und Kupfervitriollösung) oder in *cd* (Blei- aht mit Weingeist und Glycerin) schneller an[2]).

---

[1]) Matteucci, Compt. rend. **2**, p. 205, 1836*; Pohl, Pogg. Ann. **16**, p. 101, 29*, **46**, p. 595, 1839*, **50**, p. 497, 1840*; Pfaff, Pogg. Ann. **49**, p. 461, 1840* d Andere. — [2]) Matteucci, Compt. rend. **56**, p. 760, 1863*; M. Schiff, ündliche Mittheilung.

Drittes Capitel.

Veränderungen der elektromotorischen Kraft der Metalle durch Einwirkung der sie umgebenden Flüssigkeit.

I. Passivität.

894 An die in den vorigen Capiteln betrachteten Veränderungen, welche die elektromotorische Kraft und der Widerstand im Schliessungskreise einer Kette durch die elektrolytischen Processe erfahren, schliessen wir die Darstellung ähnlicher Veränderungen, welche die Oberfläche der Metalle in elektromotorischer Beziehung durch eine Reihe von Vorgängen, namentlich aber durch Einwirkung der sie umgebenden Flüssigkeiten erleidet.

Wir beginnen mit der Betrachtung der schon §. 871 erwähnten Passivität des Eisens, welche zuerst im Jahre 1790 von Keir beobachtet wurde. Wir begnügen uns hierbei, die wichtigsten von den vielfach abgeänderten Versuchen über den betreffenden Gegenstand mitzutheilen.

Ein Eisendraht kann passiv gemacht werden:

1) Durch Eintauchen in Salpetersäure[1]) oder andere sehr stark oxydirende Lösungen. Taucht man einen Eisendraht in concentrirte Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,48 ein, so wird er nicht von derselben angegriffen, sondern bewahrt seine blanke Oberfläche. Wird er nachher in verdünntere Salpetersäure getaucht, so bleibt er auch in dieser unverändert, falls sie nicht auf 1 Vol. reiner Säure mehr als 15 Vol. Wasser enthält[2]). In verdünnterer Salpetersäure vom specif.

---

[1]) Keir, Phil. Trans. 1790, p. 359*; Schweigg. J. 53, p. 151*. Viele Versuche von Keir sind später von Wetzlar (Schweigg. J. 49, p. 470, 1827*, 50, p. 88, 1827* und 56, p. 206, 1829*), welcher dieselben nicht kannte, mit demselben Erfolge wiederholt worden. — [2]) Schönbein, Pogg. Ann. 37, p. 390, 1837*.

ric▯ht 1,35 wird dagegen ein frischer Eisendraht angegriffen. Er ist lerselben activ; zieht man ihn aber nach dem Eintauchen aus der re heraus, senkt ihn wieder ein, und wiederholt dieses Verfahren meh- e Male, so wird er zuletzt gleichfalls nicht mehr angegriffen, und seine erfläche wird völlig blank[1]).

Ein solcher passiver Eisendraht verhält sich (§. 871) in Säuren ge- n einen gewöhnlichen activen Eisendraht negativ elektromotorisch, d ebenso gegen einen Kupferdraht[2]), gegen welchen ein activer Eisen- aht positiv ist. Es folgen demnach in der elektromotorischen Reihe

+ actives Eisen, Kupfer, passives Eisen —

f einander.

Stellt man daher in ein Glas ein Gefäss von porösem Thon, füllt s Glas mit verdünnter Schwefelsäure, die Thonzelle mit sehr concen- irter Salpetersäure, und senkt in die Schwefelsäure einen Kupferdraht, die Salpetersäure einen in derselben passiv werdenden Eisendraht, so eht bei der Verbindung beider Drähte mit einem Galvanometer der trom positiver Elektricität durch die Flüssigkeiten vom Kupfer zum isen. Nimmt man statt der concentrirten Salpetersäure verdünntere, bleibt ein frischer Eisendraht darin activ. Der Strom geht vom Eisen urch die Flüssigkeiten zum Kupfer. — Diese von Beetz[3]) angegebene lethode ist das geeignetste Mittel zur Untersuchung, ob sich ein Draht i verschiedenen Substanzen, welche man an die Stelle der Salpetersäure etzt, oder nachdem man ihn in verschiedener Art behandelt hat, activ der passiv verhält.

Auch in rauchender Salpetersäure wird ein Eisendraht passiv, benso in salpetrichtsaurer Schwefelsäure[4]). Indess wirkt hierbei nach erschel's Angabe die salpetrichte Säure nicht selbst passivirend, son- ern vermindert im Gegentheil die passivirende Wirkung des mit ihr emischten Stoffes[5]). — Verdünnt man nach Beetz (l. c.) Salpeter- äure mit Wasser so weit, dass ein Eisendraht noch gerade darin pas- virt wird, und leitet dann salpetrichte Säure hindurch, so wird der raht activ und verhält sich bei der von Beetz angewandten Ver- ichsmethode positiv gegen Kupfer. Kocht man ferner rothe rauchende alpetersäure bis zur Entfärbung und verdünnt sie nach dem Ab- ühlen mit Wasser, so bleibt darin ein Eisendraht noch passiv, wäh- end bei gleicher Verdünnung der Draht in der nicht entfärbten Säure ctiv wird. — Aus diesem Grunde verliert Salpetersäure, in der öfter isendrähte passivirt worden sind, nach und nach die Fähigkeit, noch erner die Passivität zu erzeugen, indem sie sich dabei allmählich durch bgabe von Sauerstoff mit salpetrichter Säure beladet. — Eben deshalb

---

[1]) Schönbein, Pogg. Ann. 38, p. 444, 1836*. — [2]) Martens, Pogg. Ann. 1, p. 127, 1844*. — [3]) Beetz, Pogg. Ann. 67, p. 186, 1846*. — [4]) Schön- ein, Pogg. Ann. 41, p. 53, 1837*. — [5]) Herschel, Ann. de Chim. et de hys. 54, p. 87, 1833*; Pogg. Ann. 32, p. 213, 1834*.

kann ein Eisendraht durch wiederholtes Eintauchen oder Umrühren noch in mässig verdünnter Salpetersäure passiv werden, da er dabei mit frischen, von salpetrichter Säure freien Stellen der Salpetersäure in Berührung kommt.

Taucht man einen Eisendraht in salpetrichtsaure Schwefelsäure, so bewirkt nur der Ueberzug von concentrirter Schwefelsäure, dass beim nachherigen Eintauchen des Drahtes in verdünntere Salpetersäure dieselbe sich in der nächsten Nähe des Drahtes concentrirt, und der Draht in der so concentrirten Säure passiv wird.

Durch die angeführten Versuche wird die Ansicht[1]) widerlegt, als wenn die Passivität des Eisens in Salpetersäure auf der Bildung einer Gashülle von salpetrichter Säure beruhe[2]).

Wird Eisen in gewöhnlicher Salpetersäure nicht passiv, so wird es in derselben passiv bei Zusatz von Chromsäure oder Schwefelsäure und Uebermangansäure[3]).

Ausser in Salpetersäure kann man nach Beetz (l. c.) einen Eisendraht passiv machen, wenn man ihn z. B. in concentrirte Schwefelsäure taucht und Stücke von chlorsaurem oder jodsaurem Kali hineinwirft. Ersetzt man daher in dem oben beschriebenen Versuche die Salpetersäure in der Thonzelle durch concentrirte Schwefelsäure, so geht der Strom vom Eisendraht durch die Flüssigkeiten zum Kupfer. Sobald man aber jene Salze in die Säure geworfen hat, fliesst der Strom in entgegengesetzter Richtung. Das Eisen wird also in allen Flüssigkeiten passiv, in denen es direct oxydirt wird. Dass die Passivität nicht durch einen Ueberzug von salpetersaurem Eisen bedingt sein kann, der in Salpetersäure unlöslich ist, folgt schon aus diesen Versuchen.

Die Unrichtigkeit der Angabe von Martens[4]), dass Eisen auch in Essigsäure und absolutem Alkohol passiv werde, ist von Beetz (l. c.) dargelegt worden. Das Eisen ist in diesen Flüssigkeiten stets positiv gegen Kupfer.

895 2) Durch Erhitzen in der Luft oder in Sauerstoffgas bis zum Anlaufen wird ein Eisendraht gleichfalls passiv. Wird ein solcher Draht in verdünntere Salpetersäure getaucht, so wird er nicht angegriffen, verhält sich also auch in ihr passiv[5]). Durch Erhitzen in sauerstofffreien Gasen, z. B. Wasserstoff, wird ein Eisendraht nur passiv, wenn das Gas Wasserdampf enthält. Beim Erhitzen in reinem Wasserstoff bleibt ein Eisendraht activ; er wird beim Eintauchen in verdünntere Salpetersäure angegriffen[6]); ebenso, wenn man ihn in geschmolze-

---

[1]) Mousson, Pogg. Ann. 39, p. 330, 1836*. Vergl. auch Heldt, J. f. prakt. Chemie, 90, p. 266, 1863*. — [2]) Wiederholt von Varenne, Compt. rend. 89, p. 780, 1879*; Beibl. 4, p. 142* angenommen. — [3]) Boutmy u. Chateau, Cosmos 19, p. 117, 1861*. — [4]) Martens, Pogg. Ann. 55, p. 437, 1842*. — [5]) Schönbein, Pogg. Ann. 37, p. 393, 1836*. — [6]) Beetz, Pogg. Ann. 62, p. 234 u. 63, p. 415, 1844*.

Wismuth erhitzt hat. Die Passivwirkung kann also nicht, wie Mars[1]) annahm, nur durch die Erwärmung des Drahtes allein hervorafen sein. — In elektromotorischer Beziehung verhält sich ein durch itzen an der Luft passivirter Eisendraht wie ein durch Einsenken Salpetersäure passiv gemachter.

Schon diese Versuche deuten darauf hin, dass man den Grund der ssivität des Eisens in der Bildung einer ganz dünnen, in Salpetersäure löslichen, und gegen gewöhnliches Eisen und Kupfer elektronegativen nicht zu suchen hat, welche sich ganz analog einer Oxyd-Oxydulicht verhält [Faraday][2]).

Wir wollen von diesem Gesichtspunkte aus die verschiedenen ferren Beobachtungen über die Passivität des Eisens zu erklären versuen, wie dies namentlich auch von Beetz (l. c.) geschehen ist.

3) Ein Eisendraht wird passiv, wenn man ihn als positive Elek- 896
rode einer Säule in eine sauerstoffhaltige Flüssigkeit intaucht, nachdem man in dieselbe die negative Elektrode eingesenkt at. An dem Drahte scheidet sich ozonisirter Sauerstoff ab, welcher ihn assivirt.

Dieser Versuch gelingt sowohl in ganz verdünnter Salpetersäure, wie in verdünnter Schwefelsäure und Phosphorsäure. — Auf dieser Passivität beruht die Fähigkeit des Eisens, als positive Elektrode, z. B. in schwefelsäurehaltigem Wasser, alkalischen und Salzlösungen, gerade wie ein edles Metall, Sauerstoff an sich frei werden zu lassen, wenn man das Eisen so in die Flüssigkeit einführt, wie oben angegeben ist. Als positive Elektrode in sauerstofffreien Flüssigkeiten, z. B. Wasserstoffsäuren und reducirenden Lösungen, z. B. von unterschweflichtsaurem Natron, wird ein Eisendraht als positive Elektrode nicht passiv, und es entwickelt sich an ihm kein Sauerstoff[3]).

Um dieses verschiedene Verhalten des Eisens in verschiedenen Lösungen bequem zu prüfen, verband Beetz (l. c.) den in den Flüssigkeiten stehenden Eisendraht zuerst durch eine Wippe als positive Elektrode mit einer Säule, sodann durch Umschlagen der Wippe mit einem Kupferdraht, welcher sich in einer besonderen, in die Flüssigkeit gestellten porösen Thonzelle befand. Ein bei dieser Verbindung in den Schliessungskreis eingefügtes Galvanometer gab zu erkennen, ob der Eisendraht sich gegen den Kupferdraht positiv oder negativ verhielt, d. h. activ oder passiv war.

In nicht allzu verdünnter Salpetersäure wird ein Eisendraht pas- 897
siv, wenn man ihn darin mit einer Kohle, einem Platin- oder Gold-

---

[1]) Martens, Mém. de Bruxelles 19, p. 21, 1845*; Pogg. Ann. 63, p. 412, 1844*. — [2]) Faraday, Phil. Mag. 9, p. 60 u. 10, p. 175, 1837*. — [3]) Schönbein, Pogg. Ann. 38, p. 493, 1836*.

draht berührt, oder auch an dem zuerst eingetauchten Ende mit Bleisuperoxyd oder Silbersuperoxyd vor dem Eintauchen bedeckt (indem man ihn als positive Elektrode in einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd oder salpetersaurem Silberoxyd verwendet); ferner, wenn man nur den Eisendraht durch ein Galvanometer mit einem Gold- oder Platindraht oder einer Kohle verbindet, und beide gleichzeitig in die Säure eintaucht. Der anfangs heftig angegriffene Eisendraht wird bald passiv[1]). — In diesen Fällen entsteht zwischen dem Eisen und den berührenden elektronegativen Körpern ein Strom vom Eisen zu den letzteren durch die Flüssigkeit, welcher auf dem Eisen Sauerstoff abscheidet und es so passiviren kann. Zugleich bildet sich Wasserstoff auf dem elektronegativen Körper. Das Bleisuperoxyd und Silbersuperoxyd wird daher nach und nach aufgelöst.

Da Stahl mehr elektronegative Kohlentheilchen enthält, als Eisen, so wird er in Folge der Localströme auf seiner Oberfläche leichter passiv, auch wenn die Salpetersäure Untersalpetersäure u. s. f. enthält.

Auch wenn man einen frischen, activen Eisendraht langsam an einem passiven, in nicht zu starker Salpetersäure stehenden Eisendraht in die Säure hineingleiten lässt, wird der frische Draht, der sonst in der Salpetersäure angegriffen wurde, passiv, indem sich hier der passive Draht wie ein anderes elektronegatives Metall, Platin u. s. f. verhält. Dass durch den entstehenden Strom, welcher am activen Drahte den ihn passivirenden ozonisirten Sauerstoff abscheidet, nicht gleichzeitig in Folge der Abscheidung einer äquivalenten Menge Wasserstoff die elektronegative Oxydschicht des passiven Drahtes reducirt wird, beruht darauf, dass dieser Wasserstoff bei dem langsamen Einsenken des frischen Drahtes in sehr geringer Dichtigkeit auf dem passiven Drahte erscheint und so zum grössten Theile durch die umgebende Salpetersäure zu Wasser oxydirt werden kann. Berührt man aber z. B. einen passiven Draht mit einem activen in der Salpetersäure selbst, so wird derselbe gleichfalls activ, da nun der plötzlich in grösseren Mengen abgeschiedene Wasserstoff die passivirende Oxydhülle reducirt.

Hat man einen frischen Eisendraht auf die soeben angegebene Weise passivirt, so kann man an ihm einen zweiten frischen Eisendraht in die Säure gleiten lassen u. s. f., und alle Drähte werden passiv.

Ganz dem entsprechend wird ein Eisendraht in mässig verdünnter Salpetersäure passiv, wenn man ihn erst an dem einen Ende in einer Flamme anlaufen lässt, also daselbst passiv macht, und nun allmählich mit diesem Ende zuerst in die Salpetersäure eintaucht. Man kann auch hierbei den Draht nach dem Glühen des einen Endes zu einer ∩förmigen Gabel umbiegen, und ihn so mit dem geglühten Ende zuerst in die Säure einsenken[2]). Tauchen beide Enden der Gabel in zwei getrennte,

---

[1]) Schönbein, Pogg. Ann. **37**, p. 395, 1836* u. **43**, p. 103, 1838*. —
[2]) Schönbein, Pogg. Ann. **37**, p. 395, 1836*.

Salpetersäure gefüllte Gläser, so kann selbstverständlich kein Strom chen ihnen durch die Säure entstehen, und das nicht geglühte Ende Drahtes bleibt activ. Sind die Gefässe durch einen engen Heber verden, so ist die Dichtigkeit des entstehenden Stromes zu klein, als der an dem ungeglühten Ende auftretende Sauerstoff die directe wirkung der Säure verhindern und das Ende passiviren könnte.

Verbindet man zwei, Salpetersäure haltende Gefässe A und B, . 190, mittelst eines Kupferdrahtes kk_1 und senkt in A das angeene Ende p eines Eisendrahtes pp_1, sodann in B das nicht angelaue Ende p_1, so wird letzteres passiv. Da das passive Ende p sich stärker negativ gegen das Kupfer k verhält, als das active Eisen p_1 gegen das Kupfer k_1 positiv ist, so entsteht in dem Schliessungskreise ein Strom von p durch Draht pp_1 zu p_1 u. s. f. So dient p_1 als positive Elektrode in der Flüssigkeit B und wird passivirt. — Bei Anwendung eines an beiden Enden activen Eisendrahtes n Stelle von kk_1 findet dasselbe in noch höherem Grade statt, da dann lie Erregung zwischen k_1 und p_1 fortfällt, und p gegen k noch negaiver ist, als im vorigen Falle [1]).

Fig. 190.



Wegen des stark elektronegativen Verhaltens des passiven Eisens 898
vermag ein passiver Eisendraht aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd kein Kupfer niederzuschlagen. Mischt man daher gleiche Theile rauchender Salpetersäure und concentrirter Lösung von Kupfervitriol, so bleibt ein hineingesenkter Eisenstab völlig blank [2]).

Wollte man aber durch Eintauchen in die Kupfervitriollösung selbst einen Eisendraht passiv machen, den man z. B. nur an dem einen Ende vergoldet, verplatinirt oder geglüht hat, so gelingt dies nicht, sondern metallisches Kupfer schlägt sich auf seinem frischen Ende nieder. Die elektrische Differenz zwischen dem veränderten und frischen Ende des Drahtes ist zu gering, und die dadurch entstehenden Ströme sind zu schwach, als dass sich Sauerstoff in hinlänglicher Menge auf dem activen Theile des Drahtes auszuscheiden vermöchte, um denselben vor dem Niederschlag des Kupfers passiv zu machen. Dagegen werden die Drähte vor dem Niederschlage des Kupfers geschützt, wenn man sie am Ende mit Bleisuperoxyd oder Silbersuperoxyd (auf galvanischem Wege) über-

---

[1]) Schönbein, Pogg. Ann. 40, p. 193, 1837*. — [2]) Schweigger-Seidel, Schweigg. J. 53, p. 170, 1828*.

zieht. Die elektrische Differenz zwischen den Enden des Drahtes ist dann bedeutender, die an den activen Theilen seiner Oberfläche ausgeschiedene Sauerstoffmenge grösser.

Füllt man die zwei Gläser A und B, Fig. 190, mit Kupfervitriollösung, taucht in A ein mit Bleisuperoxyd überzogenes Ende p eines Eisendrahtes pp_1 und einen zweiten frischen Eisendraht kk_1 ein, und senkt die anderen Enden beider Drähte in das Glas B, so wird das Ende p_1 passiv, und es schlägt sich an demselben kein Kupfer nieder. Ueberhaupt kann man hier die analogen Erscheinungen, wie oben beim Einsenken eines am einen Ende passiven und eines activen Drahtes in zwei Gläser voll Salpetersäure, erhalten [1]).

899 Beim Eintauchen eines Eisendrahtes in eine sehr concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird derselbe gleichfalls passiv oder elektronegativ gegen Silber [2]). Aus der Auflösung schlägt sich kein Silber auf ihm nieder. Der Draht bleibt auch passiv in Salpetersäure, welche soweit verdünnt ist, dass ein gewöhnlicher Eisendraht darin activ wird. Hat sich nämlich durch die zwischen den nicht homogenen Stellen des Eisens stattfindenden Localströme an einzelnen Stellen desselben Silber niedergeschlagen, so entsteht eine elektromotorische Erregung zwischen Silber und Eisen, wobei letzteres positiv ist. An dem Eisen scheidet sich also in der Silberlösung Sauerstoff und Säure ab. Ist die Lösung concentrirt, so ist es die abgeschiedene Säure gleichfalls, und der Eisendraht wird passiv. Er wird hierdurch elektronegativ, wie man dies mit Hülfe des Galvanometers bei seiner Verbindung mit einem Silberdraht beobachten kann. Nun kann sich auf ihm kein Silber mehr aus der Lösung abscheiden. Im Gegentheil, das etwa niedergeschlagene Silber löst sich auf [3]), indem sich die Stromesrichtung zwischen dem Draht und dem Eisen umgekehrt hat. — Ein so passivirter Eisendraht vermag dann auch aus Kupferlösungen kein Kupfer zu fällen, da er sich auch gegen letzteres negativ verhält. — Beim Erhitzen der Silberlösung hört das Eisen auf, passiv zu sein, und Silber schlägt sich auf ihm nieder [4]).

In einer verdünnteren Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird das Eisen gleichfalls noch passiv, indess bald bilden sich an einzelnen Stellen seiner Oberfläche schwarze Flecke von Silber. Das Eisen wird dann allmählich auf der ganzen Oberfläche activ.

Verbindet man hierbei den in der Lösung befindlichen Eisendraht mit einer eisernen Condensatorplatte, während die Lösung durch einen feuchten Streifen mit dem Erdboden verbunden ist, so ertheilt der Eisen-

---

[1]) Schönbein, Pogg. Ann. **41**, p. 51, 1837*. — [2]) Keir, l. c. — [3]) Bergmann, Dissertat. de diversa Phlogisti quantitate in Metallis **3**, p. 140. — [4]) Keir, l. c.

draht, so lange er passiv ist, dem Condensator eine positive Ladung; sobald er aber activ wird, eine negative[1]).

In noch verdünnteren Lösungen wird ein Eisendraht nicht mehr passiv, da die in Folge der sich bildenden Localströme an ihm abgeschiedene Salpetersäure und Sauerstoff zu wenig concentrirt sind, als dass der Draht durch sie passivirt werden könnte.

Verbindet man indess einen in concentrirter Lösung von salpetersaurem Silberoxyd passivirten Eisendraht mit einem in derselben Lösung stehenden Kupferdraht, gegen welchen er sich negativ verhält, und verdünnt die Lösung, so bewahrt der Draht seine Passivität eine längere Zeit, bis die soeben beschriebenen Vorgänge seine Passivität vernichten und ihn activ und positiv gegen Kupfer machen. Dieses Verhalten ist dem des Eisens in verdünnter Salpetersäure völlig analog.

Wird aber umgekehrt ein Eisendraht mit einem Kupferdraht in Wasser oder in einer so verdünnten Lösung verbunden, dass der Eisendraht darin activ bleibt, so ändert sich dieses Verhalten auch nicht, wenn man so viel concentrirte Silberlösung zu der ersten Lösung hinzufügt, dass ein mit einem Kupferdraht eingesenkter frischer Eisendraht sich nun in ihr passiv verhalten würde[2]).

Auch in einer ganz concentrirten neutralen Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd ist ein Eisendraht passiv und schlägt aus derselben kein Kupfer nieder[3]). 900

Tropft man eine ziemlich concentrirte Lösung dieses Salzes auf einzelne Stellen einer Eisenplatte, so wird in einigen Tropfen sehr schnell Kupfer auf der Oberfläche des Eisens niedergeschlagen; in anderen dauert es länger, in noch anderen erfolgt gar kein Niederschlag. Liegen nämlich stark elektronegative Theilchen (z. B. Kohlentheilchen) in dem Eisen zerstreut, so verhindern die zwischen ihnen und dem reinen Eisen in den Tropfen stattfindenden Ströme die Passivirung des Eisens und den Niederschlag des Kupfers. In anderen Tropfen, wo dies nicht der Fall ist, fällt aber das Kupfer nieder. — Stahl wird hierbei sehr leicht passiv und fällt kein Kupfer. — Vereint man zwei Tropfen mit einander, in deren einem das Kupfer niedergefallen ist, in deren anderem sich kein Kupfer abgesetzt hat, so fällt sogleich auch aus dem letzteren das Kupfer nieder, da nun der zwischen dem niedergefallenen Kupfer und passiven Eisen entstehende Strom letzteres activ macht[4]). — Bei höheren Temperaturen setzt sich sogleich aus allen Tropfen Kupfer auf dem Eisen ab.

In einer alkoholischen, selbst sauren Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd ist ein Eisendraht sogleich passiv, ebenso in einer Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Kali[5]), und bleibt es sogar beim Kochen

---

[1]) Fechner, Pogg. Ann. 47, p. 15, 1839*. — [2]) Fechner, l. c. — [3]) Keir, l. c. — [4]) Wetzlar, Schweigg. J. 49, p. 477, 1827*. — [5]) Wetzlar, Schweigg. J. ibid. 50, p. 89, 1827*.

dieser letzteren Lösung. — Aus einer Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak fällt gleichfalls ein Eisendraht kein Kupfer, da die gebildete Eisenoxydulhülle sich nicht in der Lösung auflösen kann.

Dagegen löst sich in einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd das durch die entstehenden Localströme gebildete Oxyd in der gleichzeitig an dem Eisendrahte auftretenden Schwefelsäure auf; der Draht bewahrt seine Passivität nicht und fällt Kupfer aus der Lösung.

Auch in concentrirten Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd und Quecksilberoxyd(ul) wird Eisen passiv [1]); ebenso in denen der Nitrate von Aluminium, Nickel, Cobalt, Eisen und Ammon [2]).

901 Bei verschiedenen Eisensorten tritt die Erscheinung der Passivität, wie wir dies schon bei Gelegenheit der Versuche von Wetzlar (§. 900) erwähnt haben, verschieden leicht auf. Namentlich Stahldraht zeigt dieselbe sehr leicht. — Bemerkenswerth ist, dass einzelne Sorten von Meteoreisen, z. B. die Meteoreisenmassen des Pallas, von Braunau, Bohumilitz, Toluca, Schwetz, Green County, Redriver und dem Cap passiv sind, also Kupfer aus Lösungen von Kupfervitriol nicht fällen; dagegen die Meteoreisen von Lenarto, Chester-County, Rasgata, Mexiko, Senegal und Bitburg activ sind und das Kupfer fällen. So wie man aber die passiven Eisensücke unter der Lösung des Kupfervitriols mit einem Stücke activen Eisens berührt oder zu der Lösung ein wenig Säure hinzusetzt, werden sie activ [3]).

902 Alle Gründe, welche das Verschwinden der passivirenden Oxydschicht von der Oberfläche des Eisens veranlassen, heben seine Passivität auf. — Dabei ist die Passivität eines in der Luft geglühten oder durch wiederholtes Eintauchen in Salpetersäure passivirten Eisendrahtes beständiger, als die eines auf anderem Wege passivirten Drahtes [4]), wohl deshalb, weil durch jene Processe die Oxydschicht dicker erhalten wird.

Wird der passive Draht in einem Wasserstoffstrome geglüht, so wird er activ und verliert dabei an Gewicht [5]).

Dass ferner durch Zuleiten von salpetrichter Säure ein in nicht zu concentrirter Salpetersäure passivirter Draht activ werden kann, folgt schon aus den §. 894 mitgetheilten Versuchen.

Feilt oder reibt man die passive Oberfläche mit Glaspapier ab, so wird der Draht gleichfalls activ. Zuweilen genügt (wenn z. B. der Draht in salpetersaurem Silberoxyd passivirt ist) ein gelindes Abwischen; in anderen Fällen muss die dickere Oxydhülle sehr sorgfältig entfernt werden, da sonst die zwischen den nicht gereinigten und den

---

1) Keir, l. c. — 2) Ramann, Chem. Ber. 14, p. 1430, 1880*; Beibl. 5, p. 683*. — 3) Wöhler, Pogg. Ann. 85, p. 448, 1852*. — 4) Schönbein, Pogg. Ann. 38, p. 445, 1836*. — 5) Boutmy u. Chateau, Cosmos 19, p. 117, 1861*.

gereinigten Stellen der Oberfläche entstehenden Ströme letztere wiederum passiviren.

Auch beim Erwärmen auf etwa 40° hört Eisen auf, passiv zu sein. Stahl verliert seine Passivität erst bei höherer Temperatur[1]).

Wird ein passiver Draht als negative Elektrode in einer Flüssigkeit, z. B. verdünnter Schwefelsäure u. s. f., benutzt, so wird er durch den an ihm auftretenden Wasserstoff von der passivirenden Oxydhülle befreit. — Auf diese Weise wird der Draht auch activ, wenn man ihn in der Flüssigkeit mit einem positiveren Drahte, z. B. von Kupfer, Zinn, Zink, Wismuth, Antimon, Blei[2]) oder activem Eisen, oder ausserhalb derselben mit einem zugleich in die Säure eingetauchten Kupferdraht oder activen Eisendraht berührt. Bei Berührung mit negativeren Metallen bleibt der Draht dagegen passiv.

Dass hierbei wirklich die entstehenden galvanischen Ströme durch ihre elektrolytische Wirkung die Activirung des Drahtes bewirken, zeigt folgender Versuch[3]). Umgiebt man einen Eisendraht in der Mitte mit einem Ringe von Wachs und taucht ihn ganz in Salpetersäure, in welcher er passiv wird, so wird er bei Berührung einer Stelle seiner Oberfläche mit einem positiveren Drahte ganz und gar activ, da nun die Ströme zwischen letzterem und dem passiven Drahte zu allen Theilen seiner Oberfläche fliessen. Hebt man aber den passiven Draht aus der Salpetersäure und berührt nur sein eines Ende mit dem positiven Drahte, so wird nur dieses Ende bis zum Wachsringe passiv, da durch letzteren die die Ströme zwischen den beiden Drähten leitende Flüssigkeitsschicht unterbrochen ist.

Senkt man einen passiven Stahl- oder Eisendraht in eine etwas saure und verdünnte Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd, aus welcher sich an der Oberfläche des Drahtes kein Kupfer abscheidet, so bedeckt sich der Draht bei Berührung mit Kupferdraht oder einem gewöhnlichen activen Eisendraht in der Lösung sogleich mit Kupfer[4]), ebenso wenn man den activen und passiven Draht an den beiden Enden des Drahtes eines Galvanometers befestigt, und sie so in die Lösung eintaucht, da der passive Draht hierdurch activ wird. Im ersten Moment des Eintauchens zeigt noch die Ablenkung der Nadel des Galvanometers die Negativität des passiven Drahtes an[5]).

Aus dem eben entwickelten Grunde wird auch ein an dem einen Ende passivirter Eisendraht activ, wenn man ihn mit dem anderen activen Ende zuerst und dann auch mit dem passiven Ende in verdünnte Salpetersäure eintaucht.

Auch starkes Schütteln eines passiven Eisendrahtes in mässig verdünnter Salpetersäure macht ihn activ, indem dabei die oberen activen

---

1) St. Edmé, Compt. rend. 52, p. 920, 1861*. — 2) Herschel, Pogg. Ann. 32, p. 212, 1834*. — 3) Herschel, l. c. — 4) Wetzlar, Schweigg. J. 50, p. 134, 1827*. — 5) Derselbe, ibid. 56, p. 212, 1829*.

Theile des Drahtes mit der Säure in Berührung kommen, und die zwischen ihnen und den passiven Theilen entstehenden Ströme den Draht activiren.

Dieses Benetzen der oberen Theile des Drahtes kann zuweilen bewirken, dass beim Herausheben eines in Salpetersäure passivirten Drahtes seine Passivität verschwindet, wie Schönbein beobachtet hat. — Aus demselben Grunde geht auch nach Fischer's[1]) Beobachtung die Fällung eines Metalles an einem Eisendrahte, der in die Lösung eines Salzes zum Theil eingesenkt ist, hauptsächlich an der Oberfläche der Lösung vor sich. Wenn der Draht in der Lösung passiv ist, und dieselbe durch Capillarität sich an dem Drahte in die Höhe zieht, so entstehen jetzt Ströme durch die Lösung von dem vorher nicht benetzten activen, oberen Ende des Drahtes zu dem unteren passiven, deren Intensität an der Berührungsstelle beider Theile des Drahtes, d. h. an der Oberfläche der Flüssigkeit, am grössten ist. Dort findet also auch hauptsächlich die Metallreduction statt[2]). Die Luft hat hierbei keinen Einfluss.

903 Auf dem Activwerden eines passiven Eisendrahtes beruht auch folgender Versuch[3]). Verbindet man die Pole eines einfachen Kupfer-Zinkelementes mit einem Eisendrahte als positiver, einem Platindrahte als negativer Elektrode, welche sich beide in verdünnter Schwefelsäure befinden, so lagert sich bald Wasserstoff auf dem Platin ab und polarisirt dasselbe positiv, und das Eisen wird durch den an ihm abgeschiedenen Sauerstoff passiv und negativ. Durch die vereinte Wirkung beider Erscheinungen wird bald die Intensität des Stromes auf Null reducirt und die Wasserzersetzung aufgehoben.

Wenn man aber jetzt den Eisendraht in der Flüssigkeit mit einem Drahte von positiverem Metalle, z. B. einem Kupferdrahte oder auch mit der durch ihre Wasserstoffhülle positiv gewordenen Platinelektrode berührt (wobei der Polarisationsstrom zwischen beiden Drähten zugleich den Wasserstoff am Platin zum Theil entfernt), oder wenn man die Kette momentan öffnet, oder auch nur den Eisendraht schüttelt, so wird derselbe activ, und die Wasserzersetzung beginnt von Neuem für einige Zeit.

904 Bei dem Activiren eines in Salpetersäure befindlichen Eisendrahtes durch momentanes Berühren mit einem positiven (Kupfer-) Drahte treten oft merkwürdige Erscheinungen ein. Es entwickelt sich an der berührten Stelle Gas, und diese Gasentwickelung breitet sich über den ganzen Draht aus. Sie hört wieder vollständig auf; der Draht sinkt in Passivität zurück, sie beginnt von Neuem, und so wiederholen sich diese „Pulsationen“ in immer kürzeren Zeiten, bis die Gasentwickelung andauert

---

[1]) Fischer, Pogg. Ann. 6, p. 52, 1826*. — [2]) Beetz, l. c. — [3]) Schönbein, Pogg. Ann. 57, p. 63, 1842*.

und der Draht activ bleibt. — In anderen Fällen können auch die Pulsationen langsamer werden und der Draht kann in den passiven Zustand zurückkehren. — Je verdünnter oder wärmer die Salpetersäure ist, desto schneller folgen die Pulsationen auf einander, und desto leichter und schneller hört die Passivität auf[1]).

Dieses Pulsiren rührt davon her, dass, wenn die Stellen des Drahtes, welche der Berührungsstelle mit dem activirenden Draht zunächst liegen, activ geworden sind, sogleich ein Strom von diesen Stellen zu den passiven Stellen durch die Säure fliesst, welcher an den passiven Theilen Wasserstoff abscheidet und sie activ macht, dabei aber auch an den activen Theilen Sauerstoff entwickelt, wodurch letztere umgekehrt in den passiven Zustand zurückgeführt werden.

So finden abwechselnde Activirungen und Passivirungen der einzelnen Stellen des Drahtes statt. Je nach der Grösse der beim Berühren mit dem Kupferdraht activ gemachten Stelle des Eisendrahtes behalten hierbei die passivirenden oder activirenden Ströme das Uebergewicht.

Berührt man eine Anzahl einzelner für sich pulsirender, activ werdender Eisendrähte in einem Gefässe voll Salpetersäure mit einander, so finden die Pulsationen der einzelnen Drähte gleichzeitig statt, da, wenn irgend eine Stelle eines Drahtes ihren Zustand ändert, auch alle anderen Stellen der übrigen Drähte gleichzeitig gegen jene Stelle elektromotorisch wirksam werden und mit ihr, wie oben die verschiedenen Stellen eines einzelnen Drahtes, ihren Zustand austauschen.

In einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, welche ein Drittel 905
ihres Volumens an Salpetersäure enthält, bildet sich gleichfalls zuerst auf einem eingesenkten Eisendraht ein Niederschlag von Silber. Der Draht wird durch die entstehenden Ströme passiv, das gefällte Silber löst sich unter stürmischer Entwickelung von Stickoxyd und salpetrichter Säure in der sauren Lösung, und das Eisen bleibt blank zurück. Zuweilen wird hierbei, wenn die Quantität der zur Silberlösung zugesetzten Salpetersäure richtig getroffen wird, die passivirende Oxydhülle wieder gelöst, das Eisen wird wieder activ, dann fällt von Neuem Silber auf seiner Oberfläche nieder; das Eisen wird passiv u. s. f.[2]). So hat Fechner[3]) ein vier- bis sechsmaliges Umspringen des Eisens aus dem activen in den passiven Zustand und gleichzeitig abwechselnde Fällung und Auflösung des Silbers auf demselben beobachtet. — Verbindet man den Eisendraht, sowie einen gleichzeitig in die Lösung gesenkten Silberstab mit einem Galvanometer, so giebt dasselbe wiederholte Wechsel der Stromesrichtung an. Diese Wechsel entsprechen völlig den durch den Absatz des Silbers zu beobachtenden, abwechselnden Activirungen und Passivirungen des Eisens.

---

[1]) Herschel, l. c. Schönbein, Pogg. Ann. 38, p. 447, 1836*. — [2]) Keir und Wetzlar, l. c. — [3]) Fechner, Galvanismus, p. 417, 1829*.

906 Eine etwas complicirtere Erscheinung, welche auf dem abwechselnden Passiv- und Activsein des Eisens in Lösung von salpetersaurem Silberoxyd beruht, ist auch folgende:

Verbindet man eine Eisen- und eine Kupferplatte[1]), welche sich in concentrirter Lösung von salpetersaurem Silberoxyd befinden, durch ein Galvanometer, so ist gleich von vorn herein das Eisen negativ und passiv. Am Kupfer scheidet sich Säure und Sauerstoff aus. Diese lösen das Kupfer auf und geben ihm eine reine Oberfläche, an welcher, da das Kupfer in salpetersaurem Silberoxyd positiv gegen das Silber ist, sich Silber metallisch in Form eines pelzartigen Ueberzuges ausscheidet. — Am passiven Eisen würde sich durch den Strom zwischen demselben und dem Kupfer Silber absetzen. Da aber zwischen letzterem und dem passiven Eisen Localströme entstehen, die an dem Silber Säure und Sauerstoff aus der Lösung ausscheiden, wird das Silber sogleich wieder gelöst. Zugleich bildet sich auch auf dem Eisen, wenn sich die Lösung an einzelnen Stellen verdünnt hat, Wasserstoff, der die passive Hülle theilweise fortschafft. Dadurch nimmt die Passivität des Eisens und die elektrische Differenz zwischen demselben und dem Kupfer ab. Mit der Zeit entstehen dann einzelne Silberpünktchen an den Rändern der Eisenplatte. Die Stromintensität würde sich hierdurch vermindern. Es breitet sich aber auch der Silberniederschlag auf der Kupferplatte allmählich gegen die Eisenplatte aus. Der Widerstand in der Schliessung nimmt ab. — Je nachdem nun der eine oder andere der beiden Vorgänge abwechselnd das Uebergewicht hat, kann zu wiederholten Malen die Stromintensität ab- und zunehmen.

Hat sich endlich mehr Silber auf dem Eisen abgesetzt, und ist dadurch der Silbergehalt der Lösung an demselben zum Theil erschöpft, so scheidet sich durch die Localströme so viel Wasserstoff am Eisen aus, dass es activ und gegen die Kupferplatte positiv wird. Der Strom kehrt sich um.

Dasselbe geschieht, wenn die Kupfer- und Eisenplatte näher an einander stehen, und sich der an der ersteren abgesetzte Silberniederschlag bis zur Eisenplatte ausbreitet. Hat er dieselbe erreicht, so nimmt plötzlich wegen der dadurch erzeugten Nebenschliessung die Intensität des Stromes im Galvanometer ab. Zugleich aber wird wiederum in Folge der Localströme zwischen dem Silber und dem passiven Eisen letzteres activ. Der jetzt auftretende entgegengesetzte Strom zeigt am Galvanometer anfangs eine bedeutende Intensität, welche sich indess bald vermindert. — Bei verschiedenen Eisensorten vergeht bis zu dem Erscheinen des Umkehrungsphänomens verschiedene Zeit.

Wie zwischen Eisen und Kupfer in Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, tritt aus den gleichen Gründen eine Umkehrung des Stromes

---

[1]) Fechner, Pogg. Ann. 47, p. 7, 1839*.

zwischen Eisen und Wismuth, Antimon, Kupfer oder Silber in Salpetersäure von einer bestimmten Concentration ein.

Das abwechselnde Passiv- und Activwerden des Eisens bemerkt man 907
auch, wenn ein Eisendraht als positive Elektrode in einem Schliessungskreise einer Säule von schwacher elektromotorischer Kraft einem Eisen- oder Zinkdraht in verdünnter Schwefelsäure ($^1/_6$) gegenübersteht. Derselbe wird zuerst passiv und dadurch stark elektronegativ. Hierdurch wird der Strom der primären Säule stark geschwächt; die gebildete passivirende Oxydhülle löst sich, das Eisen wird wieder activ u. s. f. Ein in den Stromkreis eingeschaltetes Galvanometer zeigt deshalb sehr bedeutende Schwankungen der Stromintensität an [1]).

Nach allen diesen Versuchen kann wohl kaum ein Zweifel sein, dass die Passivirung des Eisens auf der Bildung einer stark elektronegativen und in Salpetersäure unlöslichen Oxydhülle beruhe. Alle Umstände, welche eine solche erzeugen können, machen das active Eisen passiv, alle Umstände, welche sie zerstören, machen das passive Eisen activ [2]).

Bei einigen anderen Metallen und Legirungen zeigt sich gleichfalls 908
eine Passivität. So z. B. wird aus leicht erklärlichen Gründen eine Legirung von 99 Thln. Drahteisen und 1 Thl. Platin von gewöhnlicher Salpetersäure, selbst bei ziemlich hoher Temperatur, nicht angegriffen [3]). — Von anderen Metallen können noch passiv sein: Nickel und Kobalt, Zinn, Wismuth, Aluminium und auch Kupfer. — Dass vorzugsweise einzelne Metalle, und unter diesen vor allen Eisen, die Passivität zeigen, sich also unter gewissen Verhältnissen stark elektronegativ verhalten können, liegt in der bedeutenden Negativität der auf der Oberfläche derselben gebildeten Oxydhülle, welche beim Eisen in der Spannungsreihe (in den gebräuchlichen Säuren) jenseits des Kupfers und Silbers steht. Zink z. B. könnte selbst bei der Bildung von Zinkoxyd auf seiner Oberfläche dieses Verhalten nicht zeigen, da oxydirtes Zink immer noch positiv gegen jene Metalle ist [4]).

Die Passivität von Nickel und Kobalt beim Eintauchen in 909
rauchende Salpetersäure dauert nur kurze Zeit an [5]). Werden sie indess über einer Weingeistlampe oder im Kohlenfeuer bis zum Anlaufen erhitzt, so werden sie entschiedener passiv; indess verhalten sie sich dabei etwas weniger negativ als Eisen. Man kann von ihnen aus in Salpetersäure die Passivität auf Eisendrähte übertragen, wie durch andere passive Eisendrähte.

---

1) Joule, Phil. Mag. **24**, p. 108, 1844*. — 2) Ausser den schon citirten Abhandlungen über die Passivität siehe: Schönbein, Pogg. Ann. **46**, p. 331, 1839*, **49**, p. 421, 1843*. Das Verhalten des Eisens zum Sauerstoff, Basel 1837. Gmelin, Handbuch der Chemie, 5. Auflage, **1**, p. 327, 1852*. Ohm-Leykauf, Pogg. Ann. **63**, p. 397, 1844*. Beetz, Pogg. Ann. **67**, p. 365, 1846*. — 3) Schönbein, Pogg. Ann. **43**, p. 17, 1838*. — 4) Beetz, l. c. — 5) Nicklès, Compt. rend. **37**, p. 284. 1853*; Pogg. Ann. **90**, p. 351, 1852*.

Die passiven und activen Metalle, Eisen, Nickel und Kobalt, ordnen sich nach ihrer elektromotorischen Erregung in verschiedenen Flüssigkeiten nach Nicklès (l. c.) wie folgt:

	Activ	Passiv
In rauchender Salpetersäure	+ Fe Co Ni —	+ Co Ni Fe —
In Salpetersäurehydrat (specif. Gew. 1,34) .	Fe Co Ni	Co Ni Fe
In Schwefelsäurehydrat	Co Fe Ni	Ni Co Fe
In Schwefelsäurehydrat ($^1/_{10}$)	Fe Ni Co	Fe Co Ni
In Kalilauge	Fe Ni Co	Fe Ni Co

910 Auch Zinn wird von Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,5 nicht angegriffen, seine Oberfläche bleibt metallisch. Hebt man aber ein in Salpetersäure passivirtes Stück Stanniol an die Luft, selbst wenn sie ganz trocken ist, so wird es sogleich activ. Dieses Activwerden geht von einem Punkt aus und verbreitet sich schnell über die ganze Oberfläche des Zinns. — Beachtenswerth ist, dass die Oberfläche des passiven Zinns ganz blank bleibt, da sich doch Spuren von Zinnoxyd, welche die Passivität bewirken könnten, sehr leicht erkennen liessen. — Auch durch Berühren mit Platin kann man Zinn in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 passiv machen, indess geht es sehr leicht in den activen Zustand zurück.

Cadmium wird für sich von Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,47 angegriffen, dagegen nicht, wenn es mit einem hinlänglich grossen Platinstück in Berührung ist, wohl aber von verdünnter Säure[1].

Wismuth wird gleichfalls durch Berühren mit Platin in starker Salpetersäure passiv, so dass es nachher von Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,4 nicht angegriffen wird[2]). Sehr bald wird es aber unter Erscheinung des Pulsirens wieder activ. — Auch rauchende Salpetersäure greift Wismuth nicht an. Bringt man es aber nachher in Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,4, so wird es activ, wohl weil in dieser verdünnteren Säure die aus der rauchenden Säure mit hinüber genommene salpetrichte Säure die schützende Haut wie beim Eisen (§. 894) vernichtet. — Stets ist indess das passive Wismuth positiv gegen Kupfer und macht deshalb auch einen passiven Eisendraht bei der Berührung activ. — Auch findet man, dass selbst in concentrirter Salpetersäure von dem passiven Wismuth schwerere Streifen von Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd niedersinken, während sich die Säure allmählich durch Bildung von Untersalpetersäure grün färbt. —

---

1) Schönn, Zeitschr. f. analyt. Chem. **10**, p. 291, 1871*; Arch. des sc. phys. [2] **43**, p. 186, 1871*. — 2) Andrews, Bibl. univers. Nouv. Sér. 11, 1837*.

positive Elektrode wird Wismuth in Salpetersäure passiv, je-
, wenn der Strom nicht zu stark ist. Auch entwickelt sich an
itiven Elektrode von Wismuth durchaus nicht Sauerstoff, wie
solchen von Eisen, sondern das Wismuth wird oxydirt. — Durch
oxyd lässt sich die Passivität des Wismuths nicht hervorrufen [1].
fer bleibt ebenfalls bei Berührung mit Platin in Salpetersäure
enso als positive Elektrode in einer Mischung von Salpetersäure
efelsäure; bei stärkerer Stromintensität auch in Schwefelsäure
ei sehr starken Strömen löst sich indess das Kupfer zu Kupfer-
, welches sich unter siedeähnlichen Bewegungen abscheidet. —
ndung von verdünnter Schwefelsäure hört der Strom fast ganz
es entwickelt sich jetzt ein wenig Sauerstoff an der Platte. Dann
ich eine solche Kupferplatte dem Platin gegenüber negativ [3].

minium kann gleichfalls in Salpetersäure und als positive Elek- 911
sauerstoffhaltigen Lösungen vorübergehend passiv und dadurch
ktronegativ werden. Diese Polarisation ist durch die Bildung
berzuges von Suboxyd bedingt (§. 600).
alb ist ein Aluminiumdraht in Salpetersäure negativ [4]) gegen
hen in verdünnter Schwefelsäure. Die elektromotorische Kraft
mbination ist 0,63 von der des Bunsen'schen Elementes *B*,
die der Combination Eisen, Schwefelsäure, Salpetersäure, Eisen
B ist.
lkalien ist Aluminium für sich activ. Eine Combination Alu-
Kali, Salpetersäure, Aluminium giebt einen recht constanten
Die elektromotorische Kraft ist grösser als die eines Bunsen'-
mentes.
Zink in Alkalien schwach negativ gegen Aluminium in densel-
n verdünnter Schwefelsäure aber stark positiv, so ist die elek-
sche Kraft von:

$$| HNO_3 | KOH | Al) > (Al | HNO_3 | KOH | Zn)$$

$$| HNO_3 | H_2SO_4 | Al) < (Al | HNO_3 | H_2SO_4 | Zn)$$

letztgenannte Combination liefert eine recht constante Kette von
romotorischen Kraft 0,7 bis 0,85 von der des Bunsen'schen
s.
t man einen Aluminiumdraht als positive Elektrode einem Platin-
s negative Elektrode in verdünnter Schwefelsäure in dem Kreise
le von mehreren Bunsen'schen Elementen gegenüber und

---

hönbein, Pogg. Ann. 4[illegible] 1838*. — [2]) Grove, Phil. Mag. [3]
, 1839*; Pogg. Ann. 4[illegible] 63, p. 424, 1844*; Archives
, p. 167*. — [3]) Buff [illegible] m. 102, p. 265, 1857*.
auch Heldt, J. f. [illegible] 863*. — [4]) Buff, ibid.

verbindet dann beide Drähte n
Kette, so ist die elektromotori
minium viel kleiner, als vor den
nium kann sich für kurze Zeit
indess kehrt sich bald die Stro
sation des Aluminiums verschw

II. Ströme beim unglei
Elektroden v

912 Aehnliche Veränderungen
andere Metalle bei ihrer Passivi
leiden, wenn sie in verschieden
lassen sie sich viel weniger, a
Processe, durch directe chemi
Metalle verfolgen.

Wir haben solche Veränd
von Hankel u. A. über das
gegen Wasser nach kürzerem od
gleiche Thl. I, §. 253).

Diese Veränderungen bedi
tromotorisches Verhalten der ve

Senkt man zu einem Dra
einer Lösung befindet und mit
vanometers verbunden ist, eine
Stoff, der mit dem anderen End
so zeigt fast immer der entsteh
fläche des zuerst eingetauchten
motorisch verschieden ist.

Ueber diesen Gegenstand
den. Es mag genügen, die folg

Nach Yelin[1]) ist das zuer

[1]) Yelin, Gilb. Ann. 73, p. 3

	Schwefelsäure	Salpetersäure	Salzsäure	Phosphorsäure	Essigsäure	Weinsäure	Kali	Natron	Ammoniak	Salmiak	Alaun	Kochsalz
. . . .	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	—?	+
. . . .	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
. . . .	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
. . . .	+	—	+	+	+	+	—?	+	—	—	+	?
. . . .	+	—	+	+	+	+	—	+	—	+	+	+
r . . .	—	—	—	—	—	+	—	+	+	+	+	—
on . . .	+	—	—	+	+	+	+	+	+	+	—	+
. . . .	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
g . . .	—	—	+	—	+	+	+	+	+	+	—	—
th . .	—	—	+	+	+	+	+	—	+	—	—	—
. . . .	—	—	+	+	+	+	+	+	—	+	+	+
. . . .	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Nach anderen Beobachtern verhält sich der zuerst eingetauchte gegen den später eingetauchten:

dünnten Säuren, Alkalien, Salzlaugen	Sn Zn Fe Cu — (?)	Davy[1])
centrirter Kalilauge	Zn Sn —	
wefelkalium	Sn Pb Fe Cu — Ag Pd +	
dünnter Schwefelsäure ($^1/_{200}$) .	Zn Sn Pb Fe +	Marianini[2])
moniak	Sn + Cu —	
dünnter Salpetersäure	Sn —	" [3])
zsäure mit etwas Salpetersäure	Au Pt — (letzteres stärker)	
centrirter Schwefelsäure . . .	Zn Pb —	Wetzlar[4])
sser mit $^1/_{60}$ Schwefelsäure und Salpetersäure	Zn +	Oersted[5])
dünnten Säuren	Bi Cu +	Henrici[6])

Davy, Phil. Trans. 1826, **3**, p. 393*. — [2]) Marianini, Saggio 1825, le Chim. et de Phys. **33**, p. 113, 1826*, **45**, p. 43 und 121, 1830* und igg. Journ. **49**, p. 43, 1827*. — [3]) Vergleiche auch Faraday, Exp. Res. 7, §. 1919, Anm., 1839*. — [4]) Wetzlar, Schweigg. Journ. **58**, p. 302, — [5]) Oersted, Schweigg. Journ. **33**, p. 163, 1821*. — [6]) Henrici, Ann. **79**, p. 569, 1850*.

In concentrirter Salpetersäure und Ammoniak	Messing, Cu —	Becquerel[1])
In Salpetersäure	Cu —	Walker[2])
In verdünnter Chlorwasserstoffsäure .	Fe +	Sturgeon[3])
In Schwefelkalium, Kupfer- u. Eisenvitriol, Kupfer- und Eisenchlorid, salpetersaurem Quecksilberoxydul, Ammoniak, Jodkalium, verdünnter Schwefelsäure	Pt +	Henrici[4])
In Schwefelkalium	Pb —	„ [5])

913 Nach Fechner[6]) verhält sich bei fast allen Metallen das zuerst eingesenkte Stück positiv in verdünnten Säuren, alkalischen Lösungen und auch Schwefelkalium (entgegen der Angabe von Davy). Die Differenz des elektromotorischen Verhaltens des zuerst und zuletzt eingesenkten Drahtes ist im Schwefelkalium grösser beim Zinn als beim Kupfer.

Beim Platin verhält sich der zuerst eingetauchte Draht positiv in Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd, Schwefelkalium, wässeriger schwefliger Säure, schwefelsaurem Kupferoxyd; negativ in käuflicher und rectificirter concentrirter Salzsäure (specif. Gewicht 1,14), Schwefelsäure (specif. Gewicht 1,58), Salpetersäure und Kalilösung ($^1/_3$).

Beim Eisen ist der zuerst eingetauchte Draht positiv in Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd, die so weit verdünnt sind, dass der Draht in ihnen activ bleibt; negativ in concentrirten Lösungen, in denen er passiv wird. Während im ersteren Falle die Veränderung des in die Lösung eingetauchten Drahtes sich längere Zeit hindurch steigert, erreicht sie im letzteren sehr bald ein Maximum, so dass bei Verbindung zweier, kürzere und längere Zeit in der Lösung befindlicher Eisenplatten durch das Galvanometer kaum ein Strom angezeigt wird.

In Kochsalzlösung ist das zuerst eingetauchte Metall stark negativ bei Platin, Silber, Zinn, Blei; positiv bei Kupfer, Eisen, Antimon; erst positiv, dann negativ bei Zink.

Nach Munk[7]) wird eine Zinkplatte in Lösungen von kohlensaurem Kali negativ gegen eine später eingetauchte. Kupfer verhält sich ebenso, nur schwächer.

Nach Schröder[8]) ist beim Platin der zuerst in reines Wasser ein-

---

[1]) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. 23, p. 135, 1823*. — [2]) Walker, Pogg. Ann. 4, p. 325, 1825*. — [3]) Sturgeon, Phil. Mag. 20, p. 99*. — [4]) Henrici, Pogg. Ann. 55, p. 258, 1842*. — [5]) Aehnliche Versuche sind auch von Petrina angestellt worden. Fortschritte der Physik, 1855, p. 420*. — [6]) Fechner, Lehrbuch, p. 466, 1829*; Pogg. Ann. 47, p. 14 u. flgde., 1839*. — [7]) Munk, Pogg. Ann. 47, p. 418, 1839*. — [8]) Schröder, Pogg. Ann. 54, p. 57, 1841*.

ɔtauchte Draht negativ, und diese Negativität nimmt bis zu einem Maximum zu; ebenso beim Gold und Silber. Beim Kupfer und Zinn verhält ch gleichfalls der zuerst eingetauchte Draht negativ. Diese Negativität reicht schon nach kurzem Eintauchen ein Maximum.

In Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,843 ist bei fast allen etallen der zuerst eingesenkte Draht im ersten Moment des Einsenkens ɔs zweiten Drahtes negativ; dann aber gleich positiv gegen letzteren.

Platinirtes Platin wird nach Gaugain[1]) beim Verweilen in verinnter Schwefelsäure allmählich negativer, nicht platinirtes Platin posiver gegen frisch eingesenktes; in Kalilauge werden beide Sorten Platin ɔgativer.

Eine Aluminiumplatte ist nach dem frischen Putzen mit Oel in asser erst positiv gegen eine Zinkplatte, dann bald negativ, indem sie ch oxydirt. Die an einem Galvanometer beobachtete Stromintensität eigt fast auf das Doppelte an und sinkt dann[2]).

Bei einer Vergleichung der hier mitgetheilten Resultate wird man anche Verschiedenheiten in den Angaben auffinden, die sich durch die nreinheit der benutzten Metalle u. s. f. erklären lassen.

Die elektromotorische Kraft *E* der folgenden aus Kupfer, Kupfervitriolsung und Gold oder Platinplatten in anderen Flüssigkeiten zusammenɔsetzten Elemente ändert sich vom ersten Eintauchen der letzteren latten an, wie folgt. (Die elektromotorische Kraft des Daniell'schen lementes Cu, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, Zn = 100.)[3]). 914

Cu, $CuSO_4$, HNO_3 (1/20), Au

t	10 sec	1	8	20 min
E	42	48	53	58

Cu, $CuSO_4$, $Na_2S_2O_3$ (1/5), Au

t	6 sec	1	5 min
E	4	27	32

Cu, $CuSO_4$, H_2SO_4 (1/10), Au

t	6 sec	1 min
E	44	49

Cu, $CuSO_4$, HNO_3 (1/5), Pt

t	6 sec	1	3	20 min
E	63	65	67	69

Cu, $CuSO_4$, $Na_2S_2O_3$ (1/5), Pt

t	6 sec	1	5 min
E	11	21	22

Cu, $CuSO_4 H_2SO_4$ (1/10), Pt

t	1	6 sec	1 min
E	59	53	57

ı, $CuSO_4$, H_2SO_4 (1/10), Pt (die Schwefelsäure mit Wasserstoff gesättigt)

t	1	5	20 sec	1	2 min
E	— 31	— 12	— 1	+ 4	+ 9

---

1) Gaugain, Compt. rend. 69, p. 1302, 1869* (mit Verwechselung der ezeichnungen + und — [?]). — 2) Malavasi, Atti della R. Accad. di Moma, 18, 1878*; Beibl. 4, p. 64*. — 3) Raoult, Ann. de Chim. et de Phys.] 2, p. 350, 1864*.

915 Die Beobachtung des elektromotorischen Verhaltens eines längere Zeit der Einwirkung einer Flüssigkeit ausgesetzten Stückes Metall gegen ein frisches Stück lässt noch keine vollständige Einsicht in die Veränderungen zu, welche die Oberfläche des ersteren in elektromotorischer Beziehung erfahren hat. Hierzu bedarf es der Bestimmung der elektrischen Ladung des Metalles bei Berührung mit der betreffenden Flüssigkeit [1]). — Zeigt z. B. ein Metall A in einer Flüssigkeit bei Verbindung mit einem Condensator und Ableitung der Flüssigkeit positive Elektricität, und verhält es sich gegen ein später eingesenktes Stück B desselben Metalles positiv, so geht ein Strom positiver Elektricität von A zu B durch die Flüssigkeit. Die positive Ladung von A nimmt also mit der Zeit ab. — Verhielte sich dagegen A gegen B negativ, so zeigte dies an, dass ein Strom positiver Elektricität durch die Flüssigkeit von B zu A fliesst, also die positive Ladung des Metalles A sich mit der Zeit vergrössert. — Ertheilt das Metall A dem Condensator negative Elektricität, so kann man gleichfalls auf eine Zu- oder Abnahme dieser Negativität schliessen, wenn sich das Metall A gegen das später eingetauchte Stück positiv oder negativ verhält.

Auf diese Weise fand Fechner:

		Ladung in der Flüssigkeit	Der zuerst eingetauchte Draht	Also:
Eisen . .	Verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd	—	+	Zunahme der negativen Ladung
" . .	Concentrirte Lösung	+	—	Zunahme der positiven Ladung
Kupfer .	" "	+	+	Abnahme der positiven Ladung
Platin .	" "	+	+	Abnahme der positiven Ladung
" . .	Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure	+	—	Zunahme der positiven Ladung

Aehnlich ist die Ladung von Kupfer, Wismuth, Platin in Schwefelkaliumlösung negativ und nimmt mit der Zeit ab [2]).

---

[1]) Fechner, Pogg. Ann. 47, p. 15, 1839*. — [2]) Vergleiche auch Malavasi, Atti di Modena, 1879*; Beibl. 4, p. 141*.

Um die Ladung der Metalle ohne Condensator zu finden, senkt Fechner zwei Drähte desselben Metalles (z. B. Kupfer) resp. in Wasser und in die Lösung (z. B. von salpetersaurem Silberoxyd), und verbindet die Lösungen durch einen Heber mit capillaren Oeffnungen. — Beim Verbinden der Drähte durch ein Galvanometer giebt die beobachtete Richtung des Stromes das Verhalten der Drähte an. In unserem Beispiele ist der Draht in der Silberlösung elektronegativ; am Elektroskop würde er also, wie oben in der Tabelle angegeben, positive Elektricität anzeigen. — Indess beobachtet man bei diesem Verfahren stets die Differenz der elektromotorischen Erregungen der Drähte durch die Lösung und das Wasser, von denen die letztere nicht zu vernachlässigen ist. Man erhält so nicht unbedingt reine Resultate.

Man kann diese Bestimmung nach Fechner auch auf eine andere Weise ausführen, wie folgendes Beispiel zeigt. — Man senkt zuerst gleichzeitig z. B. einen (Platin-)draht A, dessen Veränderungen man untersuchen will, und einen (Eisen-)draht B in die Lösung (von salpetersaurem Silberoxyd). Der durch das beide Drähte verbindende Galvanometer von A zu B fliessende Strom zeige an, dass A sich elektronegativ gegen B verhält.

Man senkt nun den Draht A zuerst in die Lösung und nachher B. Der Strom sei schwächer geworden. Es verhält sich daher der (Platin-)draht A gegen den (Eisen-)draht B weniger elektronegativ als vorher, wie dies auch unmittelbar aus dem ungleichzeitigen Eintauchen zweier Platindrähte folgen würde. — Weiss man, dass der (Eisen-)draht B sich in der Lösung mit positiver Elektricität ladet, so muss die Ladung des (Platin-)drahtes A mit positiver Elektricität grösser sein als die Ladung von B, damit bei der Verbindung der Drähte der Strom durch das Galvanometer von A zu B fliessen könne. Mit der Zeit muss also diese positive Ladung des (Platin-)drahtes A abnehmen, wie dies auch die obigen Versuche ergeben.

In derselben Art lassen sich andere Veränderungen der Stromintensität zwischen beliebigen, zuerst gleichzeitig, dann ungleichzeitig eingetauchten Drähten erklären.

Direct ergeben sich diese Beziehungen auch aus den Thl. I, §. 253 angeführten Versuchen Hankel's. Da fast bei allen Metallen, mit Ausnahme des Eisens, beim Eintauchen in Wasser die anfängliche schwach positive Ladung des Wassers in eine negative übergeht, also die Drähte umgekehrt ihre anfängliche schwach negative Ladung mit einer starken positiven vertauschen, so verhalten sich die zuerst eingetauchten Drähte meist elektronegativ gegen die zuletzt eingetauchten; zwischen einem frisch eingetauchten und länger in Wasser befindlichen Draht, welche beide mit dem Galvanometer verbunden sind, muss ein Strom entstehen, der durch das Galvanometer vom zuerst eingetauchten Draht zum zuletzt eingetauchten fliesst. Beim Eisen muss das Umgekehrte eintreten.

916 Auch am Quecksilber lassen sich ähnlic
sen. Befinden sich in destillirtem Wasser zv
Glaströge, welche mit einem Galvanometer ve
bunden sind und reinigt man die Oberfläch
einen Trog durch Hinüberfahren mit einer
steht ein Strom, der von der gereinigten O
zur ungereinigten geht. Erstere ist also elek

Aehnlich verhält es sich, wenn sich d
ser in einerseits trichterförmig nach oben erw
und durch Luftdruck in dem Trichter gehobe
Oberfläche des Quecksilbers ist ebenfalls ele
langsamen Sinken dieses Verhalten abnimmt.
Quecksilber gegossen, darauf in beiden Sch
säure und werden Platinelektroden in dieselb
beim Neigen nach der einen oder anderen S
das vorschreitende Ende des Quecksilbers v
und glänzender erscheint.

917 Lässt man aus einem fein ausgezogenen
strahl in eine verticale Glasröhre fliessen, we
und darüber mit Wasser, verdünnter Säure u. s
die Ladung der beiden Quecksilbermassen
meter oder ein Galvanometer, so ergiebt sicl
durch die Flüssigkeit von oben nach unten, a
silberoberfläche zu der durch längere Berühr
änderten fliesst [2]). Nach Quincke [3]) beträgt
gegen die der Daniell'schen Kette ($D = 10$
der Tropfen (z. B. 0,42, 0,92, 1,7, 3,32 grm)
derselben (36, 68, 104, 202) in der Minute i
17,3, 22,7, 20,53; bei Zusatz von 0,023, 0,
säure und 202 Tropfen 27,88, 29,70, 28,2
Schnelligkeit des Fliessens, resp. der Grösse d
silberoberfläche zu, nähert sich aber dabei a
Die Stromintensität nimmt schneller zu. Da
fähigkeit der Flüssigkeit auch der Ausschlag
konnten diese Ströme nicht von der Reibung
silbers an dem Glase herrühren. — Auch
zeigte sich eine ähnliche Erregung bei
$= 0{,}992$ g, $E = 8{,}05$, bei 100° $T = 0{,}976$ g,
0,0039 H_2SO_4 bei 16° $T = 0{,}863$ g, $E = 2$
$E = 24{,}60$; ebenso in Alkohol (wo sie z. B
Tropfengewichte 0,963 g im Verhältnisse von

---

1) Sabine, Phil. Mag. [5] 2, p. 481, 1876*.
161, p. 129, 1871*. — 3) Quincke, Pogg. Ann. 1

[redacted]

Wasser [Tropfengewicht 1,063 g]) und Glycerin, wo sie bei sehr ver-
iedener Geschwindigkeit des Fliessens (Zahl der Tropfen in der Minute
bis 456) sich nur wenig änderte (von 47,6 bis 61).

Aehnliche Versuche wurden von Quincke mit Lösungen von Chlor-
ısserstoffsäure, Ammoniak, Kochsalz, Chlorkalium, verdünnter Salpeter-
ure und Schwefelsäure gemacht. Bei den ersten vier Lösungen, welche
f das Quecksilber chemisch nicht wirken, nahm mit der Concentration
e elektromotorische Kraft ab, bei den letzten zu. So z. B. bei

	HCl	NH$_3$	NaCl	KCl
ocentgehalt	0 — 29,03	0 — 1,916	0 — 6,460	0 — 10,400
ektr. Kraft	7,847 — 3,426	6,115 — 1,672	13,45 — 5,19	10,55 — 5,44

	HNO$_3$			H$_2$SO$_4$		
ocentgehalt	0	0,000775	5,995	0	0,000762	0,00392
ektr. Kraft	7,11	17,37	30,87	16,26	29,08	32,81

Schon bei geringem Zusatz von Säure wächst also die elektromoto-
che Kraft sehr erheblich.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen nimmt Lippmann[1]) an, dass 918
h die Berührungsfläche des Quecksilbers z. B. mit verdünnter Schwefel-
ıre mit Wasserstoff polarisirt. Der Wasserstoffüberzug müsste aber an der
ıge mit der Säure in Berührung befindlichen Quecksilberfläche dicker
n als an der frischen Fläche und somit der Strom entgegengesetzt
ıssen. Die Aenderungen dürften also nach Quincke von einer all-
ıhlichen Verdichtung des Wassers, Alkohols und Glycerins auf der
erfläche des Quecksilbers herrühren. Diese Verdichtung tritt dann
ıl langsamer beim Glycerin als beim Wasser auf.

In den Lösungen kann sich durch die Anziehung des Quecksilbers
gen den gelösten Stoff eine Reihe von Erregungen: Quecksilber, ver-
nnte, concentrirte Lösung, Quecksilber, bilden. Derartige Combinatio-
n liefern für die Lösungen von Salzen, Chlorwasserstoff und Ammoniak
röme, welche von der concentrirten Lösung zur verdünnten Lösung,
i Alkohol, Glycerin, Salpetersäure, Schwefelsäure umgekehrt fliessen.
ese Ströme subtrahiren sich also bei den Salzlösungen von den durch
ı Verdichtung des Wassers erzeugten und verstärken bei den übrigen
offen die letzteren, weshalb im ersteren Falle mit wachsender Concen-
tion eine Abnahme, im letzteren eine Zunahme der elektromotorischen
aft eintritt.

Helmholtz[2]) stellt dagegen eine andere Ansicht auf. 919

Unter der Voraussetzung, dass die Capillarspannung T des Queck-
bers für sich bei Berührung mit einem Elektrolyten (schwefelsaurem

[1]) Lippmann, Thèses de Docteur, No. 365, Paris 1875*. — [2]) Helm-
ltz, Wied. Ann. 16, p. 31 u. flgde. 1882*.

Wasser) und Zufuhr einer relativ geringen
Bildung einer elektrischen Doppelschicht nic
die Elektricitätsconstanten desselben und d
verändert bleiben, hatte er (§. 788) die Glei

$$\frac{dT}{dV} = -\varepsilon$$

entwickelt, wo V die Potentialdifferenz zwisc
Doppelschicht ist.

Unter jener Voraussetzung, welche die
dass bei schwächeren elektromotorischen Krä
des Elektrolyten eintritt und sich also das e
selben nicht mechanisch oder chemisch mit
(vgl. indess §. 947), würde T einen Maximalv
wäre. Wird das Quecksilber nicht als Elekt
mes angewandt, sondern für sich in die Flüs
es im Allgemeinen elektromotorisch wirken k
seine Capillarspannung ein Maximum ist, in
setzung, kein Potentialunterschied zwischen
Flüssigkeit bestehen.

Beim Ausfliessen einer Quecksilberma
schnell vergrössert, so dass dann die etwai
schwinden müsste. Da von dem aus eine
ser Weise in verdünnte Säure abtropfenden
dem unten sich ansammelnden Quecksilber
mender Schnelligkeit bis zu einem Maximum
letzteren Quecksilbermasse nur langsam ein
welche nach Helmholtz vielleicht durch
gebildet ist, der auch in einer sorgsamst aus
immer in genügenden Mengen vorhanden sei
zu polarisiren. Der Sauerstoff würde dem Q
cität entziehen und es positiv laden. Diese
Strom, welcher Wasserstoff am Quecksilber
Capillarelektrometer von Lippmann, zu be
durch einen Strom hervorgerufen werden. Da
dass eine sonst isolirte, schnell in eine Flüs
silbermasse und die Flüssigkeit kein versch
denn sonst müsste sich auf jedem fallenden
bilden, in welcher dem Quecksilber, wenn
Flüssigkeit wäre, allmählich positive Elektr
sein Potential dem der Flüssigkeit gleich wär
frisch abtropfende Quecksilber eine maximal
hat A. König (l. c. §. 792) gezeigt, indem er
fäss in verschiedene, in einem Glase enthalten
($^1/_{1000}$, $^1/_{100}$, $^1/_{20}$), Magnesiumsulfat, Natriumsulf

Natronlauge, durch eine Spitze in einem staubförmigen Strahl einfliessen liess und dasselbe zugleich mit dem Draht *i* des (l. c.) gezeichneten Apparates durch ein Galvanometer verband. Das Niveau der Flüssigkeit in *e* wurde durch einen Heber constant erhalten. In dem Galvanometer floss ein Strom in der Richtung des herabfallenden Quecksilbers, so dass also die Quecksilberkuppe *a* positiv gegen den Elektrolyten geladen war. Dabei zeigte dieselbe im Ophthalmometer den Maximalwerth ihrer Capillarspannung. War die Kuppe so behandelt und wurde sie darauf sich selbst überlassen, so nahm die Spannung erst erheblich, dann immer langsamer ab, wie am Spiegelbild im Ophthalmometer beobachtet werden konnte. Wurde die Kuppe isolirt, ihre obere Masse durch einen Glasstreifen fortgeschleudert und wurde sie sich dann selbst überlassen, so zeigte sich auch dann noch eine geringe Abnahme der Capillarconstante.

Die Ströme zwischen frischen und alten Quecksilberoberflächen stellt 920
Lippmann (l. c. §. 793) durch einen besonderen Apparat continuirlich in grösserer Intensität her. Er befestigt an den beiden Armen eines Hebels zwei verticale Systeme von je etwa 300 Capillarröhren von 2 mm Durchmesser, welche in Gläser tauchen, die unten mit Quecksilber, oben mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt sind und in einem mit derselben Säure bis über den Rand der Gläser gefüllten Kasten stehen, und verbindet die Quecksilbermassen mit den Polen eines Daniell'schen Elementes, so dass die eine Quecksilberoberfläche als positive, die andere als negative Elektrode dient. Erstere steigt, letztere sinkt in dem in sie eingesenkten System von Capillarröhren und so senkt sich das erstere System und steigt das andere. Bei geeigneter Commutation der Stromesrichtung kann man dieses Verhalten zeitweilig umkehren, auf diese Weise eine oscillirende Bewegung der beiden Glasröhrensysteme erzielen und somit auch eine Bewegungsmaschine herstellen.

Wurde eine solche Maschine mechanisch bewegt, so ergab sich bei Einfügung eines Galvanometers an Stelle der Säule ein Strom. Hierbei wuchs in dem einen Rohr die Grösse der Contactstelle, im anderen nahm sie ab, und so kamen immer neue Stellen des Quecksilbers mit der Säure in Contact. Der Strom ging dabei durch die verdünnte Schwefelsäure von der sich vergrössernden Contactstelle zu der sich verkleinernden; seine elektromotorische Kraft war der Vergrösserung der Oberfläche proportional und von ihrer Form unabhängig.

Wie beim Quecksilber können auch bei anderen Metallen die all- 921
mählichen Verdichtungen der Flüssigkeit und der in ihr enthaltenen Bestandtheile auf ihrer Oberfläche und in ihren Poren die Veränderungen bedingen, welche sie bei längeren Versuchen in Flüssigkeiten erleiden. Deshalb könnte z. B. nach Gaugain (l. c.) ein in Alkalilösung ein-

getauchter und nachher abgewaschener Plati
in Wasser positiv gegen einen vorher in Sä
gewaschenen Draht verhalten.

Auch kann durch die Flüssigkeiten die
der Weise verändert werden, wie dies bei der
Fall ist. Dann kann auch das etwa auf der (
allmählich von der Flüssigkeit gelöst werde
torische Verhalten des reinen Metalles her
einer der Gründe sein, weshalb eine in ve
lien gesenkte Zinkplatte sich gegen eine spät
hält. — Analog kann der Strom, welcher
senken zweier Blei- und Eisendrähte in Lös
kalium entsteht, durch Bildung von Schw
bedingt sein.

922 Ferner kann das zuerst eingesenkte M
aufgelöstes Gas auf seiner Oberfläche conden
ter eingetauchte, noch nicht mit dieser Gasscl
risch wirksam sein[1]). — Senkt man z. B. z
ander in verdünnte Schwefelsäure, so ist, wie
zuerst eingesenkte Draht elektronegativ gege
wird aber vor dem Einsenken der Drähte ein
geworfen, wodurch sich das Wasser mit Was
zuerst eingesenkte Draht stark elektropositiv

In anderen Fällen kann wohl auch du
der Lösung zersetzt werden, und sich neben
eine dünne Wasserstoffschicht auf der Oberfl
welche dieselbe elektropositiver erscheinen
könnte z. B. beim Zink und Eisen und, wie He
noch beim Kupfer in gewissen Fällen eintrete
in ein mit verdünnter Säure gefülltes, unte
geschlossenes Glasrohr, welches in einem gleic
gefüllten Glase steht, und senkt in das Gla
drähte, so jedoch, dass der Platindraht im Gla
unmittelbar berührt, so erweist sich der letzt
anderen, was wohl von einer ganz schwachen
jenem in Folge der Zersetzung des Wassers d
könnte. Käufliches Kupfer zeigt diese Ersch
reines, auf galvanoplastischem Wege gewonn
der Oberfläche des ersteren durch die Unrein
erzeugt werden als auf der des letzteren.

---

[1]) Henrici, Pogg. Ann. 58, p. 384, 1843*.
79, p. 570, 1850*, 122, p. 636, 1864*.



[redacted]

Aehnliche Resultate erhielt Henrici[1]), als er zwei durch einen einenstreifen verbundene Gläser mit einer mässig concentrirten Lösung on kohlensaurem Natron füllte, welche die Metalle wenig angreift, in is eine Glas ein Körnchen Eisenvitriol oder ein wenig Zinnchlorür 'achte und in beide Gläser zwei gleiche, mit einem Galvanometer erbundene Drähte einsenkte. In beiden Fällen entwickelte sich durch e Einwirkung des entstehenden Niederschlages auf das Wasser ein enig Wasserstoff, und die in das betreffende Glas eingesenkten Drähte wiesen sich als elektropositiv. — Taucht man den einen von zwei rähten von Zink, Zinn, Aluminium, Eisen, Antimon, Wismuth, Neulber, Messing, Kupfer in verdünnte Schellacklösung, und dann beide verdünnte Schwefelsäure, so ist der nicht mit Schellack überzogene ektropositiv in Folge seiner stärkeren Einwirkung auf das Wasser id der Ausscheidung von Wasserstoff auf seiner Oberfläche. — Füllt an in ähnlicher Weise zwei durch einen Leinenstreifen verbundene läser mit Lösungen von doppelt schwefelsaurem und doppelt chromurem Kali und senkt zwei gleiche, mit dem Galvanometer verbundene rähte der genannten Metalle hinein, so fliesst der Strom zwischen ihnen on dem in der ersten Lösung befindlichen Draht durch die Lösungen i dem anderen, wiederum in Folge einer durch die Schwefelsäure berderten Wasserzersetzung durch das Metall. Bei Anwendung von Pla-, Gold- und Silberdrähten zeigt sich die entgegengesetzte Stromeschtung, ebenso in allen Fällen, wenn die Lösung von doppelt schwefelurem Kali durch eine Lösung von einfach chromsaurem Kali ersetzt ird, oder, mit alleiniger Ausnahme des Zinks und Silbers, wenn die ösung von doppelt chromsaurem Kali durch eine Lösung von Chromure ersetzt wird. Das Zink soll daher nach Henrici allein eine asserzersetzung mit der Chromsäure bewirken.

Auch das elektropositive Verhalten des zuerst in Schwefelkaliumsung eingesenkten Platindrahtes kann nach Henrici denselben Grund ben, indem aus derselben sich ein wenig Schwefel abscheidet, und bei wohl auch eine Wasserzersetzung eintritt[2]).

Endlich können auch die Gasschichten, welche auf der Oberfläche 923
r Metalle beständig condensirt sind und ihr elektromotorisches Verlten bedingen, durch die Flüssigkeiten allmählich aufgelöst werden. — es wird namentlich bei den schwer oxydirbaren Metallen, z. B. Platin, r Fall sein. — Man kann diese elektromotorische Wirkung der aus der ift vom Platin absorbirten Gase direct zeigen. Reinigt man z. B. zwei atinplatten sorgfältigst durch Abwaschen mit Salpetersäure und destiltem Wasser und trocknet die eine in der Luft, die andere im Vacuo ben concentrirter Schwefelsäure, so verhält sich die letztere Platte in

1) Henrici, Pogg. Ann. 117, p. 175, 1862*. — 2) Henrici, ' ', p. 262, 1842*.

verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäur Salpetersäure dagegen negativ gegen die an ein Platindraht in sorgfältigst ausgekochtem Platindraht in gewöhnlichem Wasser[2]).

Analog diesen Versuchen fand auch Fe petersäure abgeriebene und dann mit Lösc platte bei gleichzeitigem Einsenken mit ein Kochsalzlösung sich gegen letztere negativ auf der ersteren Platte Spuren von Salpetersä Man braucht bei diesen Versuchen nicht an Luft liegende Oberfläche des Platins sich n ziehe, welche das elektromotorische Verhalt Condensation des Sauerstoffs an der Luft ge

924 Senkt man gleichzeitig zwei gleichartig vanometerdrahtes verbundene Drähte in ein den einen einen Augenblick heraus und senk hält man einen Strom, welcher anzeigt, dass halten der Drähte ein anderes geworden ist.

So verhält sich das an die Luft gebracht

Platin	Frisch bereitete (also wohl petrichte Säure haltende) sungen von salpetersau Eisenoxyd, Kupferoxyd o Bleioxyd
Kupfer, Messing . .	Schwefelsäure ($^1/_{200}$), Kochs lösung ($^1/_{10}$), schwache petersäure
Zink	Schwefelsäure ($^1/_{200}$) . . . .
Zink	Kochsalzlösung . . . . . .
Platin	Schwefelkaliumlösung . . .
Blei, Eisen	Schwefelkaliumlösung . . .
Platin, Kupfer . . Gold, Silber, Zinn .	Destillirtes Wasser . . . .
Eisen	Destillirtes Wasser . . . .
Aluminium	Destillirtes Wasser . . . .

[1]) De la Rive, Arch. de l'Él. 1, p. 214, 1841* [2]) Henrici, Pogg. Ann. 127, p. 652, 1866*. — 47, p. 26, 1839*. — [4]) Becquerel, Ann. de Ch 1825*. — [5]) Marianini, Saggio; Ann. de Chim. e [6]) Fechner, Galvanismus, p. 469, 1829*. — [7]) F 1827*. — [8]) Henrici, Pogg. Ann. 55, p. 460, 184 Ann. 54, p. 73 u. flgde., 1841*. — [10]) Malavasi

Ebenso ist, wenn man Platin und Eisen in Schwefelkaliumlösung einander gegenüberstellt, kaum ein Strom zwischen beiden wahrzunehmen. Beim Herausziehen des einen Metalles und Wiedereinsenken verhält sich dasselbe aber negativ.

Becquerel beobachtete diese Erscheinungen nicht in Wasserstoff, sondern nur in Sauerstoff oder Luft; Fechner dagegen auch in Wasserstoff und Kohlensäure.

Auch bei diesen Versuchen ist es theils die Verminderung der Polarisation durch die Bewegung des herausgehobenen Drahtes, theils eine dadurch bewirkte Entfernung anderer auf seiner Oberfläche abgelagerter Gasschichten, theils, bei Gegenwart von Sauerstoff, eine Oxydation der in der umgebenden Flüssigkeit enthaltenen Stoffe oder eine Auflösung von Sauerstoff in jener Flüssigkeit, beim Abwaschen auch eine directe Entfernung der auf seiner Oberfläche condensirten Bestandtheile der Flüssigkeit, welche das elektromotorische Verhalten des aus der Flüssigkeit herausgehobenen und wieder eingesenkten Metalles dem in derselben verweilenden gegenüber ändern.

Auch diese Erscheinungen sind durch die von Hankel beobachtete Aenderung der elektromotorischen Erregung der Metalle mit Wasser bei wiederholtem Eintauchen und Trocknen an der Luft auf ihre einzelnen Bedingungen zurückgeführt. Da hierbei die Drähte meist dem Wasser eine stärkere und negative Ladung ertheilen, sich selbst also stärker positiv laden, als vorher, so müssen sie sich gegen einen in der Flüssigkeit verbliebenen Draht elektronegativ verhalten; ein Strom positiver Elektricität fliesst von ihnen durch das Galvanometer zu dem in der Flüssigkeit verbliebenen Drahte.

Einen eigenen Einfluss übt die Erhitzung des einen von zwei in einer Flüssigkeit befindlichen Leitern nach dem Herausheben und vor dem Wiedereinsenken aus. 925

Glüht man von zwei in Wasser befindlichen Kohlencylindern den einen nach dem Herausheben an einem Platindrahte aus und senkt ihn nach dem Erkalten wieder ein, so erscheint er nunmehr gegen den anderen elektropositiv [nach Becquerel[1]) negativ, in Folge der Verwechselung der Bezeichnungen]. Ein Platinstab, welcher in ähnlicher Weise auf 100° erhitzt wird, zeigt sich positiv, nach längerem Erhitzen negativ, nach dem Dunkelrothglühen positiv, nach dem Weissglühen negativ gegen den unveränderten Stab. — Beim Herausziehen eines Platinstabes aus verdünnter Schwefelsäure, Abwaschen, Erhitzen und Wiedereinsenken ergeben sich nach Gaugain[2]) ähnliche Resultate. Beim blossen Abwaschen und Wiedereinsenken ist seine elektromotorische Kraft gegen den in der Säure verbliebenen etwa gleich + 0,012 D (viel grösser als

---

[1]) Becquerel, Compt. rend. 70, p. 961, 1870*. — [2]) Gaugain, Compt. rend. 70, p. 515, 1870*.

ohne das Abwaschen), beim Erwärmen auf 100° etwa + 0,3 *D*, beim Rothglühen etwa — 0,11 *D*.

926 Eine mit Schmirgelpapier abgeriebene Platte von geschmolzenem Platin, die 48 Stunden in destillirtem Wasser verweilt, ist elektronegativ gegen eine gleiche Platte, welche aus dem Wasser herausgezogen, mit einem weichen Körper abgerieben und wieder eingesenkt wird. Beim Abreiben mit Filtrirpapier ist die elektromotorische Kraft etwa gleich 30 Regnauld'schen Einheiten (Thl. I, §. 625), bei Abreiben mit befeuchteter Leinwand 46 und mit Alkohol angefeuchteter Leinwand und Abtrocknen 56. — Wird die Platte nicht abgerieben, so ist die elektromotorische Kraft höchstens 2 und nach dem Verweilen der herausgenommenen Platte in feuchter Luft 5 bis 6, in getrockneter höchstens 10.

Bleibt die herausgenommene Platte vor dem Wiedereinsenken länger an der Luft, so verhält sie sich positiv, wie vorher, indess ist die elektromotorische Kraft um 10 Einheiten kleiner, wenn sie vor dem Einsenken 48 Stunden in Luft verweilt, die durch kaustisches Kali getrocknet ist; und noch kleiner (um 20 Einheiten), wenn sie in feuchter Luft verweilt hat.

Bei dem Wiedereinsenken nimmt die Kraft sehr schnell, in 10 Minuten auf die Hälfte, dann sehr langsam ab, so dass sie erst in 8 bis 10 Tagen ganz verschwindet. Die Wirkung des Abreibens scheint auf Bildung einer Oberflächenschicht zu beruhen, da die sonst leicht benetzten Platten danach sich weniger leicht benetzen. In einer Alkoholflamme oder in einem Ofen auf 200° erhitzt, benetzen sie sich sogleich beim Einsenken.

Wird die eine der beiden eingesenkten Platten aus dem Wasser herausgenommen und dann erst mit feuchter, darauf mit trockener Leinwand abgerieben, so ist die elektromotorische Kraft derselben beim Wiedereinsenken gegen die andere etwa gleich 50 Einheiten; wird sie auf 100, 180, 275° erhitzt, so wird ihr elektropositives Verhalten um 2 bis 3, 5 bis 6, 14 bis 18 Einheiten vermindert.

Während man bisher, durchweg den Thatsachen entsprechend, die Absorption von Gas (Sauerstoff) an der Luft und event. die Einwirkung desselben auf die Substanzen, welche auf der an die Luft gebrachten Platinplatte angehäuft sind, als Ursache dieser Erscheinungen annahm, glaubt sie Gaugain[1]) auf eine Adhärenz der Flüssigkeit an das Metall schieben zu sollen, da die abgeriebenen Platten sich schwerer benetzen und zugleich anders elektromotorisch verhalten, als nicht abgeriebene. Die Erhitzung soll die durch das Abwischen erzeugte leichte Härtung des Platins vernichten, und dadurch die frühere elektromotorische Erregung wieder herstellen. Viel wahrscheinlicher ist es indess, dass dadurch die Oberflächenschichten mehr oder weniger zerstört werden.

---

[1]) Gaugain, Compt. rend. **74**, p. 610, 1332, 1872*.

Wird die Platte nach dem Herausheben nicht abgetrocknet, sondern sogleich auf 100° oder bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, so ist sie beim Einsenken immer elektropositiv gegen die nicht herausgehobene Platte (etwa um 22 Einheiten); wird sie aber in der offenen Weingeistflamme erhitzt, so steigt die elektromotorische Kraft auf 32 Einheiten.

Daher kann durch das Erhitzen nach dem Reiben die Positivität nur bis zu dem durch das Erhitzen für sich erzielten Werth hinunter gedrückt werden.

Lässt man die erhitzte Platte vor dem Einsenken 1 oder 2 Tage an der Luft stehen, so ist in trockener Luft die elektromotorische Kraft nur um 2 bis 3, in feuchter um 14 bis 18 Einheiten vermindert.

Die Hitze soll hierbei das auf der Platte fixirte Wasser austreiben, daher wird sie positiv; in trockener Luft kann sie kein Wasser aufnehmen, bleibt also positiv, in feuchter absorbirt sie dasselbe wieder und verliert von ihrer Positivität.

Becquerel glaubt diese Erscheinungen dadurch erklären zu können, dass die Metalle u. s. f. das Wasser zersetzen und dabei Wasserstoff condensiren können, wobei sie positiv werden; diese Zersetzung wird durch die Temperaturerhöhung bis zu einem gewissen Grade befördert und sie werden dadurch noch positiver. So würde auch ein trocken erscheinender Draht beim Erhitzen im luftleeren Raume und im Focus der Sonnenstrahlen durch Zersetzung der hygroskopischen Feuchtigkeit positiver. Bei langem und sehr starkem Erhitzen würden die Drähte den condensirten Wasserstoff entlassen, sich beim Abkühlen mit dem Sauerstoffe der Luft beladen und dadurch negativ werden. 927

Aehnliche Ursachen, wie die hier behandelten Ströme, scheinen die von Becquerel[1]) beobachteten Ströme zu haben, welche einen directen Zusammenhang zwischen den Capillaritätsphänomenen und der Elektricitätserregung darthun sollten. 928

In einen mit dem einen Ende eines Galvanometerdrahtes verbundenen Platinlöffel wurde reine, sehr concentrirte Salpetersäure gegossen, und dahinein ein mit dem anderen Ende des Galvanometers verbundener Platinschwamm gesenkt. Löffel und Schwamm waren vorher sorgfältig und lange mit Salpetersäure behandelt. Beim Eintauchen entstand ein Strom von dem Platinschwamm durch die Flüssigkeit zum Platinlöffel und unmittelbar darauf kehrte sich der erzeugte Strom um und wurde allmählich Null. — Verdünnte Salpetersäure giebt nur den ersten Strom, nicht die Umkehrung. — Chlorwasserstoffsäure giebt Ströme, welche den mit Salpetersäure erhaltenen gerade entgegengerichtet sind. — Kohlenstücke, an Stelle des Platinschwammes in verdünnte Schwefelsäure und

[1]) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. 24, p. 342, 1823*, Traité d'El. 2, p. 94, 1834*.

Salpetersäure getaucht, geben Ströme, die von den Säuren zur Kohle fliessen.

Quincke[1]) stampfte Platinschwamm in eine Glasröhre, in die oben ein Platindraht eingeschmolzen war, und tauchte sie dann in die Flüssigkeiten, welche sich in einem Platinschälchen befanden. Es bestätigten sich hierbei die Beobachtungen von Becquerel. In reinem Wasser geht der Strom vom Platinschwamm zur Flüssigkeit, der sich nachher umkehrt, wenn der Platinschwamm vollgesogen ist. — Taucht man nach einander zwei mit den Enden des Galvanometerdrahtes verbundene Glasröhren voll Platinschwamm in die Flüssigkeiten, so treten dieselben Erscheinungen ein. Bei Salpetersäure und Wasser geht der Strom vom zuletzt eingetauchten Schwamme zu der Flüssigkeit, bei Chlorwasserstoffsäure entgegengesetzt. Nach dem Vollsaugen des zuletzt eingetauchten Schwammes entsteht hierbei kein Gegenstrom.

Diese Ströme können nicht durch die Capillarattraction direct hervorgerufen sein, da sie sonst bei verschiedenen Flüssigkeiten gleiche Richtung haben müssten. — Auch sind sie wohl keine Thermoströme, hervorgerufen durch die Erwärmung des Platinschwammes beim Einsaugen der Flüssigkeit; denn wenn man nach dem Aufhören der Ströme den in Salpetersäure eingesenkten Platinschwamm aus der Flüssigkeit herausnimmt, erwärmt und wieder einsenkt, erhält man nach Quincke einen schwachen Strom von der Säure zum Schwamm, welcher also dem durch das Eintauchen erhaltenen entgegengesetzt ist.

Die Ströme können sehr wohl bedingt sein durch die starke Adhäsion von Gasen in den Poren des Platinschwammes, wie man auch Ströme ähnlicher Art erhält, wenn man z. B. eine gereinigte und eine längere Zeit mit der Luft in Berührung gewesene Platinplatte oder zwei Platinplatten nach einander in eine Flüssigkeit taucht. Es zeigt sich dann, freilich entgegengesetzt den obigen Angaben, sowohl in Salpetersäure und Wasser, wie auch in Chlorwasserstoffsäure ein Strom in der Flüssigkeit zu der gereinigten Platte. Indess könnte bei den hier betrachteten Strömen wohl durch die katalytische Wirkung des Platinschwammes eine Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure erfolgt sein, welche die umgekehrten Erscheinungen wie die übrigen Flüssigkeiten zeigt.

Ist das an dem Platinschwamm condensirte Gas nach dem Vollsaugen desselben verzehrt, so tritt der Gegenstrom ein. Er kann nicht durch eine Polarisation des Platins vermittelst des ersten Stromes verursacht sein, da er hierzu viel zu stark und andauernd ist. Vielmehr beruht er wohl unmittelbar auf dem verschieden elektromotorischen Verhalten des Platinschwammes und gewöhnlichen Platins gegen die Flüssigkeiten.

---

[1]) Quincke, Pogg. Ann. **107**, p. 9, 1859*.

III. Umkehrungen der Stromesrichtung.

In einzelnen Fällen können die Veränderungen des elektromotorischen Verhaltens der Metalle bei längerem Verweilen in einer Flüssigkeit bewirken, dass der bei der Verbindung zweier in einer Lösung befindlicher Metalle durch ein Galvanometer zu beobachtende Strom allmählich an Intensität bis zu Null abnimmt und dann sogar seine Richtung umkehrt. 929

Am besten lassen sich die Gründe dieser Umkehrung bei dem Eisen verfolgen, welches sich unter gewissen Bedingungen abwechselnd activ und passiv, positiv und negativ gegen Kupfer und Silber verhalten kann. — Wir haben schon einige Beispiele dieser Art in dem Capitel über die Passivität gegeben, namentlich auch die Wechsel der Stromesrichtung angeführt, welche bei dem unter sogenannten Pulsationen stattfindenden Activwerden eines mit einem positiven Drahte in Salpetersäure berührten oder in saurer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd befindlichen Eisendrahtes stattfinden, und auch die Umkehrung des Stromes erwähnt, welche bei Verbindung eines Eisen- und Kupferdrahtes in Lösung von salpetersaurem Silberoxyd durch ein Galvanometer eintritt (§. 904 u. f.). Ganz analog kann sich beim Einsenken eines Kobalt- und Antimonstabes[1]) in Salpetersäure der Strom zwischen beiden Metallen umkehren, indem das Kobalt erst positiv und activ, dann negativ gegen Antimon und passiv wird. Diese Wechsel der Stromesrichtung hat zuerst Avogadro (l. c.) beobachtet.

Auch in einigen anderen Fällen kann man die Vorgänge bei der Umkehrung des Stromes verfolgen. Senkt man gleichzeitig in concentrirte Lösung von Schwefelkalium einen Eisen- und einen Kupferdraht, welche mit dem Galvanometer verbunden sind, so ist das Kupfer positiv gegen Eisen, während es in ganz verdünnten Lösungen negativ gegen Eisen ist. — In einer mässig verdünnten Lösung ist dagegen erst das Kupfer negativ gegen Eisen; die Intensität des Stromes nimmt allmählich bis zu Null ab, und nachher kehrt sich seine Richtung um; das Kupfer wird positiv gegen Eisen, wie es in der concentrirten Lösung von Anfang an ist. Diese Umkehrung hängt durchaus nicht von den elektrolytischen Wirkungen des Stromes zwischen beiden Metallen in der Lösung ab; denn wenn man die Drähte einige Zeit unverbunden darin stehen lässt, so erweist sich ebenfalls das Kupfer bei der Schliessung positiv gegen das Eisen. — Es sind also die chemischen Einwirkungen der Flüssigkeit auf die in ihr befindlichen Metalle, durch welche sie mit Oberflächen- 930

[1]) Avogadro, Ann. de Chim. et de Phys. 22, p. 361, 1823*.

schichten bedeckt werden, die für die be
gekehrter Ordnung in der Spannungsreih
reinen Metalle. — In concentrirten Lös
Oberflächenschichten gleich beim ersten E
gleich die Umkehrung des elektromotor
ganz verdünnten Lösungen ist die chemi
die Metalle zu schwach, als dass sich
könnten. — Ist einmal die Umkehrung
tens in der Schwefelkaliumlösung erfolgt
ausnehmen und schnell in saures Wasse
Richtung des Stromes zwischen ihnen
ändert, bis sich die Oberflächenschicht ge
Eisen positiv gegen das Kupfer ist. — H
lösung mit den Oberflächenschichten bed
werden die Schichten dadurch oxydirt un
sich beim neuen Einsenken in die Lösung

In dem vorliegenden Beispiele wird
torische Verhalten des Kupfers durch di
ändert. Denn taucht man zu einer, länge
lösung von mittlerer Concentration befind
Eisenplatte, so ist die erstere sogleich posi
platte zuerst in die Lösung, so ist beim H
platte anfangs die letztere negativ, und ers
richtung um. — Hier scheint also die Bi
Umkehrungsphänomen hervorzurufen [1]).

931 Ganz dasselbe Verhalten zeigen nach
talle, bei denen das zuerst genannte beim e
das positivere ist.

In Schwefelkaliumlösung von

+

Blei, Zinn, Antimon und Silber o

Silber	Ku
Blei	Zin
Eisen	Ant
Wismuth	Ku

Bei den ersten vier Combinationen k
Schwefelkaliumlösung in ziemlich weiten
deren das Umkehrungsphänomen eintritt;
Kupfer liegen die Verdünnungen nahe an
Wismuth resp. dauernd positiv oder dauern

---

[1]) Fechner, Schweigg. J. 53, p. 61, 129,
Abhandl. der K. sächs. Gesellsch. 11, p. 671,

In ganz gleicher Weise [1]) ist in einer verdünnten Lösung von Ein-ıch-Schwefelkalium Eisen gegen Platin erst negativ, dann hört der Strom uf, und nachher wird das Eisen positiv. Am Anfange ist also das elek-romotorische Verhalten des Eisens dem Platin gegenüber gerade entge-engesetzt wie in verdünnten Säuren. Dies rührt in diesem Falle von er Bildung einer Schicht von Schwefeleisen her, welche man nach dem lerausziehen des Eisens aus der Lösung und Abtrocknen desselben durch hemische Mittel nachweisen kann [2]). Reibt man unter der Lösung eine nit einer Platinplatte durch ein Galvanometer verbundene Eisenplatte nit einer Glaskante, so kehrt sich sogleich die Stromesrichtung um, da ıierdurch der Ueberzug von Schwefeleisen entfernt wird. — Es scheint also, wenn in der Lösung von Schwefelkalium ein Strom vom Platin zu dem mit Schwefeleisen bedeckten Eisen fliesst, dabei die Hülle von Schwefeleisen auf letzterem reducirt zu werden. Die hervortretende reine metallische Oberfläche des Eisens verhält sich gegen das Platin positiv.

In einem anderen Falle kann man gleichfalls zeigen, in welcher Art 932
sich die Umkehrung der Stromesrichtung bildet. In verdünnter oder concentrirter Salzsäure, in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure ist Wismuth zuerst positiv gegen Kupfer, bald wird aber der Strom zwischen beiden Null und kehrt sich dann um [3]).

Bei beiden Metallen ergiebt sich durch ungleichzeitiges Eintauchen zweier mit den Enden des Galvanometerdrahtes verbundener Stücke desselben Metalles, dass sie beim längeren Verweilen in den betreffenden Flüssigkeiten mehr gegen die elektropositive Seite der Spannungsreihe hinaufrücken (vielleicht durch eine Abscheidung von Wasserstoff auf ihrer Oberfläche, vergl. §. 921). Das Kupfer wird aber hierbei viel bedeutender positiv verändert, als das Wismuth, so dass es sich in der Spannungsreihe über letzteres stellt. Bleiben also beide Metalle längere Zeit in den Flüssigkeiten, so kehrt sich bei ihrer Verbindung die Stromesrichtung zwischen ihnen um.

In ganz gleicher Weise kehrt sich nach Munk [4]) bei gewissen Concentrationen in schwach alkalischen Lösungen von kohlensaurem Kali oder Natron der Strom zwischen Zink und Kupfer um, da das Zink bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit viel stärker elektronegativ wird, als das Kupfer (§. 913). — Hat sich der Strom umgekehrt, so kann man die Zinkplatte schütteln, ohne dass die Stromesrichtung aufgehoben wird, im Gegentheil, die Stromintensität nimmt noch zu. Dies beweist, dass die Aenderung der Stromesrichtung nicht durch eine Polarisation der Zinkplatte mittelst Gasablagerungen hervorgerufen ist. Ist eine

---

[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. 16, §. 1909, 1839*. — [2]) Ohm, Pogg. Ann. 63, p. 389, 1844*. — [3]) Henrici, Pogg. Ann. 79, p. 570, 1850*. — [4]) Munk, Pogg. Ann. 48, p. 418, 1839*.

Zinkplatte auf diese Weise negativ gegen
sie abtrocknen und mehrere Tage an d
sie ihre Negativität verliert. Sie fällt i
schwieriger Kupfer aus seinen Lösungen,

933 Neben diesen Beobachtungen citire
wieder das elektromotorische Verhalten

	+	
In Meerwasser	Gold . . .	Pl
Schwefelsäure ($^1/_{100}$) . . .	Platin, Gold, Silber . .	G
Ammoniak	Zinn . . .	K
	Eisen . . .	K
	Eisen . . .	Pl
Concentrirter Natronlauge .	Silber . . .	K
	Platin . . .	K
	Platin . . .	Si
Chlorwasserstoffsäure . . .	Blei	Zi
Lösung von salpeters. Silber	Silber, Gold	Pl

Ferner ist nach Fechner in:

	+	
Concentrirter Salpetersäure	Blei od. Eisen	
	Blei	
	Gold . . .	
	Platin . . .	
Schwefelsäure	Antimon . .	

[1]) Marianini, Saggio; Ann. de Chim.
Journ. 49, p. 37, 1827*. — [2]) Walker, Pogg.
day, Exp. Res. Ser. 17, §. 2034, 1839*. —
p. 61 und 129, 1828*; Pogg. Ann. 42, p. 508,
[5]) Avogadro, l. c. Vergleiche auch va
1823*, u. A.



[redacted]

	+	−	
ıwefelsäure	Blei	Zinn	(Umkehrung schon in rauchender Schwefelsäure)
	Zinn . . .	Zink	
lorwasserstoffsäure . . .	Antimon . .	Wismuth	
	Antimon . .	Kupfer	(Umkehrung schon in concentrirter Säure)
ımiaklösung	Zinn . . .	Eisen	
	Wismuth .	Kupfer	
	Blei	Eisen	
chsalzlösung bei 12⁰ gesättigt	Wismuth .	Kupfer	
.pfervitriollösung	Blei	Zinn od. Eisen	
	Antimon . .	Wismuth od. Kupfer	
əesäure oder Weinsteinsäure	Blei	Zinn [1])	

In allen diesen, von Fechner beobachteten Fällen bewahren die etalle in sehr verdünnten Lösungen ihr oben angeführtes normales :rhalten dauernd, und kehren dasselbe in concentrirten Lösungen soeich beim ersten Eintauchen um.

Die Kleesäure muss sehr verdünnt sein, damit die Metalle Blei und nn ihre normale Stellung dauernd bewahren; die zur Hervorbingung s Umkehrungsphänomens nöthige Verdünnung ist innerhalb sehr enger :enzen eingeschlossen. Letzteres ist auch bei der gesättigten Kochsalzsung der Fall.

Auch die Schwefelsäure muss sehr verdünnt sein, damit sich in ihr erst Antimon positiv gegen Wismuth verhält.

In den meisten der oben angeführten Beispiele kann man, wenn das 934
mkehrungsphänomen eingetreten ist, die Lösungen bedeutend verdünın, ohne die primäre Stromesrichtung wieder herzustellen. Die einmal bildeten Oberflächenschichten werden also dadurch nicht zerstört.

Wird der eine von zwei in concentrirte Salpetersäure gesenkten rähten herausgezogen, erhitzt und wieder eingesenkt, so erscheint er ich einander positiv, negativ und wieder positiv, während in Chlorwasser-

[1]) Fechner, l. c.

stoffsäure, Schwefelsäure, Salzlösungen u. s. f. jener Draht sich immer negativ verhält; nach Becquerel[1]) in Folge der an der Luft erfolgten Absorption von Sauerstoff.

Ein anderes Beispiel der Umkehrung des Stromes ist noch folgendes. Gewöhnliches Mangansuperoxyd ist in Salpetersäure negativ gegen Platin. Lässt man es aber erst einige Tage in Wasser liegen, so ist es nach de la Rive[2]) beim Einsenken in Salpetersäure gegen eine zugleich eingetauchte Platinplatte positiv. Bald indess löst sich die im Wasser gebildete Oberflächenschicht auf, der einmal entstandene Strom vermindert sich bis auf Null und kehrt dann seine Richtung um, so dass das Superoxyd wieder negativ ist.

Aehnliche Umkehrungen treten auch oft in Ketten mit zwei Flüssigkeiten und einem oder zwei Metallen ein. So ist in folgenden Combinationen die Richtung des Stromes durch die Flüssigkeiten die des darüber gezeichneten Pfeiles, nach einiger Zeit aber die entgegengesetzte[3]):

$\longrightarrow$

Zinn, Kali, Wasser, Zinn,
Eisen, Kali, Wasser, Eisen,
Kupfer, Schwefelkalium, Wasser, Kupfer,
Zinn, concentrirte Schwefelsäure, Wasser, Zinn,
Zinn, kohlensaures Kali, Wasser, Zinn,
Zink, kohlensaures Kali, Wasser, Zink.

Aehnliche Umkehrungen hat auch Poggendorff bei seinen Thl. I, §. 662 mitgetheilten Combinationen eines Metalles mit zwei Flüssigkeiten beobachtet.

935 Zuweilen kehrt sich die Richtung des Stromes öfter als einmal um, wie wir dies schon beim passiven Eisen angegeben haben.

Blei[4]) verhält sich gegen Wismuth in rauchender Salpetersäure erst positiv, dann negativ, dann bleibend positiv.

Analog verhält sich Zink gegen Blei in rauchender Schwefelsäure, und ein Amalgam aus 1 Thl. Zink, 1 Thl. Zinn, 1 Thl. Quecksilber gegen Zink[5]) in verdünnter Salzsäure.

In Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ($^1/_{13}$) zeigt Zinn gegen Blei dasselbe Verhalten. — Zink und Zinn in der Lösung desselben Salzes ($^1/_8$ — $^1/_{12}$) können selbst wiederholte Umkehrungen zeigen. Erst ist das Zink positiv gegen Zinn, dann negativ, dann wieder positiv und noch einmal negativ. Entweder vermindert sich darauf allmählich die Intensität des Stromes oder die Richtung desselben schlägt noch einmal um, dass nun Zink wieder positiv ist.

---

[1]) Becquerel, Compt. rend. **70**, p. 1313, 1870*. — [2]) De la Rive, Ann. de Chim. et de Phys. **61**, p. 40, 1836*. — [3]) Pfaff, Gehlen's J. **5**, p. 95, 1808*. — [4]) Oersted, Ann. de Chim. et de Phys. **22**, p. 362, 1823*. — [5]) Fechner, Schweigg. J. **53**, p. 136, 1828*.

In verdünnteren Lösungen bestehen die einzelnen Zustände längere Zeit, als in concentrirteren [1]).

Auch in gelber und verdünnter Lösung von Schwefelkalium wechselt zwischen Kupfer und Silber öfter die Richtung des Stromes. Zuerst ist Kupfer positiv, das Silber bleibt blank. Dann hört aber der Strom auf, das Silber wird positiv und bedeckt sich mit Schwefelsilber, bald wird Kupfer wieder positiv u. s. f.

Ebenso verhalten sich auch zwei Silber- oder Kupferplatten, welche gleichzeitig in die Lösung eingetaucht sind, und von denen stets die eine sich mehr oder weniger stark elektromotorisch gegen die andere verhält [2]). — Jedesmal wird bei dem Wechsel des Stromes die positive Platte mit Schwefelmetall bedeckt. In diesen Fällen hebt wiederum die Bildung des Schwefelmetalls das positive Verhalten der einen Platte auf und kehrt es in das entgegengesetzte um. — Wegen der allmählichen Veränderung der Lösung kann selbstverständlich die Umkehrung sich nicht beständig wiederholen.

Wenngleich man in vielen ähnlichen Fällen nicht immer genau die Ursachen der Umkehrung des Stromes verfolgen kann, so sind sie doch die gleichen wie für die Stromerzeugung beim ungleichzeitigen Eintauchen zweier scheinbar gleichartiger Stücke desselben Metalles. Durch diese Einwirkungen, mögen sie nun in Auflösungen etwaiger Oxydschichten bestehen, oder in der Abscheidung von Wasserstoff in Folge einer durch die Metalle bewirkten Wasserzersetzung, oder in der Bildung elektromotorisch verschiedener sehr dünner Oberflächenschichten auf den Metallen (wie beim passiven Eisen), oder Absatz des Metalles der Lösung auf denselben u. s. w., wird die relative Stellung der beiden Metalle in der Spannungsreihe umgekehrt. 936

Durch diese Oberflächenveränderungen, welche die Metalle namentlich in concentrirten Lösungen sehr schnell erfahren, kann zum Theil die verschiedene Reihenfolge bedingt sein, welche dieselben in der Spannungsreihe in Lösungen verschiedener Stoffe, sowie in verschieden concentrirten Lösungen desselben Stoffes einnehmen, so z. B. die abnorme Stellung des Eisens in der Spannungsreihe bei Anwendung von Lösung von Schwefelkalium durch die Bildung von Schwefeleisen, die Stellung desselben Metalles in concentrirter Salpetersäure durch die Bildung einer passiven (Oxyd-) Hülle. 937

Man hat wohl auch gemeint, dass überhaupt nur eine normale Spannungsreihe für die verschiedenen Metalle existire, z. B. die beim Eintauchen in destillirtes Wasser erhaltene, und dass alle Abweichungen von derselben bei Anwendung anderer Flüssigkeiten nur durch ähnliche

[1]) Fechner, Pogg. Ann. 47, p. 4, 1839*. — [2]) Faraday, Exp. Res. Ser. 16, §. 1911, 1839*.

Oberflächenveränderungen, wie die in diesem Capitel besprochenen, vorgerufen seien. Indess ist dies nicht anzunehmen (vergleiche das Capitel dieses Abschnittes).

IV. Ströme beim Schütteln und Drücken der ein von zwei gleichartigen Elektroden.

938 Wenn man die eine von zweien, scheinbar gleichartigen Metall ten, welche in einer Flüssigkeit stehen und mit einem Galvanometer bunden sind, schüttelt, so erhält man in vielen Fällen einen S Man darf hierbei nicht frische, unbewegte Stellen der geschüttelten ten mit der Flüssigkeit in Berührung bringen, weil sich sonst die d ungleichzeitiges Eintauchen erzeugten Ströme zeigen. Deshalb bekl man zweckmässig nach E. du Bois-Reymond die Platten bis auf kleine, unter der Flüssigkeit befindliche Stelle mit einer isolirenden I schicht. — Auf diese Weise ergeben sich u. A. folgende Resultate:

		Die geschüttelte Platte ist	
Eisen . . .	Chlorwasserstoffsäure	—	Sturgeon
Zinn . . .	Verdünnte Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure	+	Faraday
Amalg. Zink	Verdünnte Schwefelsäure	—	Poggend
Zink . . .	Verdünnte Schwefelsäure	—	"
Zink . . .	Verdünnte Schwefelsäure, Brunnenwasser, concentrirte Lösung von Kochsalz, Kupfervitriol, Zinkvitriol	—	Du Bois-mond
Kupfer . .	Dieselben Flüssigkeiten	+	"
Platin . . .	Brunnenwasser, con. Kochsalzlösung	0	"
Platin . . .	Verdünnte Schwefelsäure	+	Beetz[5])
Eisen, Zink, Blei .	Destillirtes Wasser	—	Schröder
Blei	Fünffach-Schwefelkalium	+	Henrici[7])

[1]) Sturgeon, Recent Exp. Res. p. 46, 1830*; Phil. Mag. 20, p. [2]) Faraday, Exp. Res. Ser. 17, §. 1919, Anmerk. 1839*. — [3]) Poggend Pogg. Ann. 49, p. 42, 1840*. — [4]) E. du Bois-Reymond, Monatsber. d Akad. 1854, p. 297*. — [5]) Beetz, ibid. — [6]) Schröder, Pogg. Ann. 54, 1841*. — [7]) Henrici, Pogg. Ann. 55, p. 482, Anmerkung, 1842*.

[redacted]

Analog fand Henrici[1]), als er mittelst einer kleinen, um eine ver- 939
ıale Axe rotirenden Rolle den einen von zweien, in eine Lösung eingeakten Drähten darin in einem spitzen Kegel herumführte und beide .t dem Galvanometer verband, die im Folgenden mit *b* bezeichneten ısschläge der Nadel des letzteren. Darauf wurde der eine Draht erst ıgere Zeit in der Flüssigkeit belassen, ehe der andere, mit einer sehr rdünnten Schellacklösung überzogene, eingesenkt wurde, um dadurch die ıränderung seines elektromotorischen Verhaltens zu finden. Die so bei r Verbindung mit dem Galvanometer erhaltenen Ausschläge sind mit bezeichnet.

	Destillirtes Wasser		Destillirtes Wasser mit Spur NSO_4		Destillirtes Wasser mit Spur HNO_3		Destillirtes Wasser mit Spur ClH		Concentr. Lösung von Na_2CO_3	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
ıtin	— 1	+ 1/4	— 3	+ 1/4	— 5	+ 1	—	—	— 6	+ 1/4
ld	— 1	+ 1/4	— 2	?	—3,5	+ 1	—	—	— 2	+ 1/4
ber	— 2	+ 2	— 7	+ 3	— 8	+ 9	— 14	+ 3	— 7	+ 2
ıpfer . . .	— 5	+ 2	+ 60	— 45	+ 60	— 45	+ 70	+ 90	— 23	+ 15
ıssing . . .	— 10	+ 10	+ 30	— 10	+ 43	— 45	+ 60	+ 90	— 27	+ 22
usilber . .	— 10	+ 11	— 30	+ 30	+ 27	— 45	+ 70	+ 90	— 20	+ 25
ıen	— 20	+ 20	+ 90	— 90	— 90	— 90	— 90	— 90	— 20	+ 2
ın	— 3	+ 1	+ 90	— 50	+ 90	+ 90	— 90	— 90	+ 90	— 55
ıminium .	— 27	— 2	— 60	— 50	— 90	— 25	+ 73	— 90	+ 90	— 90
ık	— 20	— 20	+ 90	— 90	+ 90	— 90	> + 90	> — 90	+ 65	+ 45

Die Vorzeichen deuten an, welche Stelle der bewegte Draht in der ktromotorischen Reihe gegen den ruhenden annimmt. — Diese Erscheingen sind einmal durch Fortnahme von Gasschichten, dann von Schichı von Oxyd und etwa auch von dem im Wasser gelösten Körper auf a Metallen bedingt, deren Bildung und elektromotorische Wirkung sich ıon beim ungleichzeitigen Eintauchen der Drähte in Flüssigkeiten gegt hatte.

So giebt also z. B. die Bildung einer dünnen Oxydschicht vielen ıtallen in den meisten Flüssigkeiten eine elektronegativere Stelıg; wenn dieselbe durch die Bewegung fortgeschafft wird, werden positiver. Bei den Metallen, welche das Wasser zersetzen, namenta bei einem schwachen Gehalte an Säuren, z. B. bei Zink, Zinn,

---

1) Henrici, Pogg. Ann. 121, p. 489, 1864*.

selbst Kupfer, wird der länger eingesenkte Draht hierdurch elektropositiv und beim Schütteln wieder negativer[1]). Das seltsame Verhalten des Aluminiums in den drei letzten Reihen erklärt sich vielleicht daraus, dass dasselbe beim Verweilen in der Flüssigkeit sich mit einer Suboxydschicht und zugleich mit Wasserstoff belegt, welcher letztere seine stark elektropositive Stellung bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit bedingt. Wenn derselbe bei der Bewegung fortgeschafft wird, dann tritt das elektronegative Verhalten der Suboxydschicht hervor (vergl. §. 600). Aehnlich könnte sich Zinn und Eisen in der dritten Versuchsreihe verhalten, wie ja auch diese Körper durch Oberflächenschichten passiv werden können.

940 Bei ähnlichen Versuchen setzte E. Becquerel[2]) die eine der beiden Elektroden in einen in einem cylindrischen Gefässe stehenden Thoncylinder und füllte letzteren und das Gefäss mit einer beliebigen Lösung. Die andere Elektrode wurde in dem Gefässe durch einen elektromagnetischen Rotationsapparat herumgeführt. Man wartete vorher, bis der durch etwaige Ungleichheiten der Elektroden entstandene Strom sich ausgeglichen hatte.

Der Strom ging beim Drehen durch die Flüssigkeit wie folgt:

Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure . .	von der bewegten zur ruhenden Elektrode.
Goldplatten in concentrirter Lösung von schwefelsaurem Kali	
Wismuth, Gaskohle in concentrirter Lösung von schwefelsaurem Kali	

Ist das Wismuth oxydirt, so wird durch das Drehen die Oxydschicht entfernt und die Stromesrichtung kehrt sich um.

Kupferplatten in Kupfervitriollösung (schwach)	von der ruhenden zur bewegten Elektrode.
Antimon in schwefelsaurem Natron	
Blei in schwefelsaurem Natron	
Eisen in destillirtem Wasser	
Zink in destillirtem Wasser	von der ruhenden zur bewegten (sehr stark).

Dieselben Resultate erhält man, wenn man die Flüssigkeit an der einen Platte bewegt und die Platten in Ruhe lässt.

Schwefelpulver und Sand, in der Flüssigkeit verbreitet, wirken wenig, Coaks- und Holzkohlenpulver aber verstärken die Wirkung, z. B. bei Zinkdrähten in Glaubersalzlösung; offenbar weil letztere Pulver die auf der Oberfläche der Platte angehäuften Gasschichten in ihren Poren besser condensiren und so von der bewegten Platte vollständiger entfernen, als Sand und Schwefel.

---

[1]) Vergl. auch Hankel's Versuche (Thl. I, §. 253). — [2]) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 44, p. 401, 1855*.

Mit der Schnelligkeit der Rotation nimmt die Intensität des Stromes schnell bis zu einem Maximum zu.

Nach diesen Versuchen scheint es nicht nöthig, eine besondere, stärkere Einwirkung der Flüssigkeit mit den in ihr suspendirten Pulvern auf die bewegte Platte, oder gar die Reibung als Grund der beim Schütteln und Drehen einer der Elektroden auftretenden Elektricitätserregung anzunehmen, sondern die Entfernung resp. Veränderung der Oberflächenschicht allein kann schon die Ursache dieser Ströme sein. Dass auch Platinplatten dieselben Erscheinungen zeigen, lässt sich hiernach sehr wohl einsehen, da sich gerade an der Platinoberfläche die Gase sehr stark condensiren.

Die Ströme, welche entstehen, wenn man zwei gleiche, an einer ruhigen und bewegten Stelle eines Flusses befindliche Platten durch das Galvanometer verbindet, und welche von ersterer zu letzterer fliessen, beruhen auf denselben Ursachen [1]; ebenso die Ströme, welche von einer in einen Fluss getauchten Platte zu einer in das daneben befindliche Erdreich gegrabenen Platte strömen. — Hier kommt auch noch die verschiedene Zusammensetzung der Flüssigkeiten an beiden Platten zu den Ursachen der elektromotorischen Erregung hinzu. Die Annahme einer Elektricitätsentwickelung durch die Reibung des Flusses am Ufer ist auch hier nicht nöthig.

Ferner entsteht ein Strom durch das Drücken der einen von 941
zwei gleichartigen Erregerplatten. Man kann hierbei den Daumen und Zeigefinger beider Hände mit einer Flüssigkeit netzen und zwischen ihnen die beiden Platten halten, welche mit den Enden des Drahtes eines empfindlichen Galvanometers verbunden sind, und nun die Finger der einen oder der anderen Hand gegen die eine Platte gegendrücken. Man kann auch die Platten in einiger Entfernung von einander in einen mit einer Flüssigkeit getränkten Bausch von Fliesspapier einschieben und durch Gewichte und Schrauben oder andere mechanische Hülfsmittel den Bausch über der einen oder anderen Platte zusammenpressen. — Man muss bei diesen Versuchen, wie bei denen in Bezug auf das Schütteln, verhüten, dass nicht frische Stellen der Elektroden mit der Flüssigkeit oder den Spitzen der Finger in Berührung kommen, weil dann die durch ungleichzeitiges Eintauchen entstehenden Ströme auftreten würden. Deshalb hat E. du Bois-Reymond (l. c. §. 938) bei seinen Versuchen wiederum die Elektroden bis auf eine kleine Stelle, welche mit den feuchten Leitern in Berührung blieb, mit einer isolirenden Lackschicht bedeckt.

Drückt man die eine oder andere Elektrode, so erhält man meist verschieden starke Ausschläge der Galvanometernadel; in einzelnen Fällen ist sogar die Richtung des Stromes beide Male die gleiche, so dass

---

1) Adie, Phil. Mag. 31, p. 355, 1847*.

dann der Druck beide Elektroden in entgegengesetzter Weise elektromotorisch zu verändern scheint. Der Grund dieser Unregelmässigkeit liegt wie beim Schütteln der Platten, darin, dass die beim ersten Berühren der Elektroden mit dem feuchten Leiter entstehende Polarisation in Folge der beim Drücken der Elektroden stattfindenden Erschütterungen vermindert wird, und sich der hierdurch entstehende Strom zu dem besonderen, durch den Druck der Elektroden erzeugten Strome addirt.

Da nun der letztere Strom, je nachdem die eine oder andere Elektrode gedrückt wird, auch das Galvanometer in entgegengesetzten Richtungen, der erstere aber in gleicher Richtung durchfliesst, so ist die jedesmalige Summe beider Ströme verschieden. Wenn die besondere Aenderung der elektromotorischen Kraft durch den Druck grösser ist, als die durch die Aufhebung der Polarisation bewirkte, so wird hierdurch nur die relative Grösse der beiderseitigen Ablenkungen der Galvanometernadel verschieden; ist die erstere kleiner, so kann sich in beiden Fällen eine verschieden grosse Ablenkung in dem gleichen Sinne zeigen.

942 Mit Berücksichtigung dieser störenden Einflüsse ergeben sich aus den Versuchen von E. du Bois-Reymond folgende Resultate.

1) Beim Drücken mit den Fingern:

Die gedrückte Elektrode ist:

	Unbenetzte Finger	Brunnenwasser	Gesättigte Kochsalzlösung	Gesättigte Kupfervitriollösung	Gesättigte Zinkvitriollösung	Verdünnte Schwefelsäure	Käufliche Salpetersäure	Concentrirte Essigsäure	Verdünnte Kalilösung	Ammoniak
Platin	+	+	+[1]			+	+	+	±	−
Kupfer . . .	−	−	−	−		−	−	−	+	+
Zink	?	?	−		−	−			−	+

2) Beim Drücken in einem Bausche:

	Unbenetzte Finger	Brunnenwasser	Gesättigte Kochsalzlösung	Gesättigte Kupfervitriollösung	Gesättigte Zinkvitriollösung	Verdünnte Schwefelsäure	Käufliche Salpetersäure	Concentrirte Essigsäure	Verdünnte Kalilösung	Ammoniak
Platin		0	+			+			−	±
Kupfer . . .		+	−	+		−			+	−
Zink		−	−		−	−			+	−

1) Auch Hunt, Athen. 1128, p. 597, 9. Juni 1849*; Zantedeschi, Ann. di fisica p. 21, 1849 u. 1850.

Der bei dem Drücken entstehende Strom vermindert sich allmählich ırch die Polarisation. — Hebt man den Druck plötzlich auf, so erhält an einen Ausschlag der Galvanometernadel, welcher das Entstehen ıes Stromes im gleichen Sinne, wie beim ersten Drucke, anzeigt. Dielbe Richtung hat der Strom, welcher sich bei wiederholtem Drucke ıf die Elektrode herstellt. — Man kann diese Versuche namentlich hr gut anstellen, wenn man sich der in einen Bausch Fliesspapier ngesteckten Elektroden bedient. — Die sowohl beim Schütteln, als beim rücken der einen Erregerplatte auf die eine oder andere Art erhaltenen tröme sind bei Benutzung von Zink- und Kupferplatten stärker als bei latinplatten; ebenso stärker unter Anwendung der Mineralsäuren und alzlösungen, als der unbenetzten Finger (also der Schweissflüssigkeit) nd des Brunnenwassers, der Essigsäure und der alkalischen Lösungen.

Wenngleich sich in diesen Resultaten keine grosse Regelmässigkeit 943
rkennen lässt, so ist doch kein Zweifel, dass auch beim Andrücken der euchten Leiter gegen die Metalle die Oberflächen derselben in einer freiich nicht genau zu verfolgenden Weise so verändert werden, dass sie ich anders elektromotorisch verhalten als vorher, indem etwa die an enselben auch in der Flüssigkeit noch haftenden Gasschichten u. s. f. ei dem durch den Druck bewirkten Andrängen der Flüssigkeit stärker elöst werden u. dgl. m. — Dass die bei Anwendung des Druckes der 'inger entstehenden Ströme auf denselben Ursachen beruhen, wie die tröme beim Zusammenpressen der die Elektroden enthaltenden Bäusche on Fliesspapier, und dass jene Ströme durchaus unabhängig sind von twaigen physiologischen Thätigkeiten beim Zusammenpressen der Finer, ergiebt sich nach dem Vorigen von selbst. Auch kann man die die Elektroden haltenden Finger durch eine zweite Person zusammendrücken ıssen, ohne dass hierbei die Resultate irgendwie geändert werden.

Man könnte die Entstehung dieser Ströme einer Erwärmung der epressten Elektrode zuschreiben; indess ist die Intensität derselben hierür zu bedeutend.

Auch der mechanische Act des Gegendrückens der Flüssigkeiten ge- 944
en die Elektroden kann diese Ströme nicht erzeugen, wie überhaupt eringe Druckänderungen die elektromotorische Kraft nicht merklich ndern.

So setzte Wild[1]) in die Wände eines Holzkästschens zwei ⌋förnige Röhren von etwa 11 mm innerem Durchmesser ein, welche an hren freien Enden durch Korke verschlossen waren, durch die amalamirte, mit einem sehr empfindlichen Galvanometer mit 30000 Drahtvindungen verbundene Zinkdrähte hindurchgesteckt waren. Während lie verticalen Schenkel der eingesetzten Röhren beide nach unten ge-

[1]) Wild, Pogg. Ann. 125, p. 119, 1865*.

richtet waren, wurde der Apparat mit Zinkvitriollösung vom specifischen Gewicht 1,1 gefüllt und abgewartet, bis die Nadel des Galvanometers zur Ruhe kam. Wurde dann die eine oder andere Röhre vertical nach oben gerichtet, so erfolgte kein weiterer Ausschlag. — Ein solcher trat erst ein, wenn die Röhren bei längerem Verweilen in der einen Stellung sich ungleich erwärmt hatten, in Folge der dann auftretenden Thermoströme.

Fig. 191.



Die Ströme, welche man zuweilen erhält, wenn man eine an beiden Enden mit Zinkelektroden versehene, mit Zinkvitriollösung gefüllte Glasröhre aus der horizontalen in die verticale Lage bringt oder umkehrt, rühren meist von thermoelektrischen Erregungen und von Polarisationserscheinungen in Folge von Luftblasen her, die sich an den Elektroden verschieben.

Jedenfalls ändert sich die elektromotorische Kraft zwischen amalgamirtem Zink und Zinkvitriollösung durch Vermehrung des Druckes um $^2/_3$ Atmosphären um weniger als $^1/_{400000}$ der elektromotorischen Kraft eines Daniell'schen Elementes.

Trennt man entsprechend zwei Glasröhren *a* und *b*, Fig. 191, in welchen sich zwei, an eingeschmolzenen Platindrähten befestigte Platinelektroden befinden, durch eine dicke Kupferplatte, füllt die Röhren mit Wasser und setzt das Wasser in der einen Röhrenhälfte einem Drucke von 2,5 Atmosphären aus, so zeigt sich an einem mit den Platindrähten verbundenen, äusserst empfindlichen Galvanometer mit Spiegelablesung keine Ablenkung des Magnetes[1]) (vergl. auch §. 198 und 201).

V. Ströme bei der Bestrahlung der einen von zwei gleichartigen Elektroden.

945 Auch auf anderem Wege als durch mechanische Hülfsmittel kann man die Oberfläche zweier in eine Flüssigkeit eingesenkter gleichartiger Elektroden so verändern, dass sie gegen einander elektromotorich wirksam sind.

Dies zeigen die Versuche von E. Becquerel[2]) über die photochemische Erregung von Strömen. Zwei reine Silberplatten wurden als positive Elektroden in Wasser, welches etwa $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ Chlorwasserstoff-

1) Quincke, Pogg. Ann. 107, p. 13, 1859*. — 2) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 32, p. 176, 1851*.

äure enthielt, mit einem Ueberzuge von Chlorsilber versehen, und sodann uf 150° bis 200° C. erhitzt, bis sie ein röthliches Ansehen gewannen. Die Platten waren an Silberdrähte gelöthet und wurden in einem Kasten, lessen eine Seite durch eine Spiegelscheibe gebildet war, so aufgestellt, lass ihre chlorirte Seite der Spiegelscheibe zugewandt war. Die Silberlrähte an den Platten wurden mit den Enden des Drahtes eines empfindichen Galvanometers verbunden, und der Kasten mit Wasser gefüllt, welches 1/50 Schwefelsäure enthielt. Der anfangs durch Ungleichheit ler Platten entstehende Strom hörte bald auf. Liess man jetzt auf die eine Platte das Licht der Sonne, oder auch nur das Licht einer etwa ein Decimeter entfernten Kerzenflamme fallen, so gab das Galvanometer in Folge der hierdurch bewirkten, geringen Aenderung der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche der bestrahlten Platte einen Strom an, welcher von letzterer durch die Flüssigkeit zur unbestrahlten Platte ging. Wurden die Platten nach dem Chloriren nicht erhitzt, so hatte der Strom die entgegengesetzte Richtung. — Bei Bestrahlung der einen Platte durch verschiedene Theile des Spectrums der Sonnenstrahlen, welche den einzelnen Fraunhofer'schen Linien entsprachen, wurden unter anderen folgende Ausschläge des Galvanometers erhalten:

D	*E*	*B*
15,5	20	17

Die Wirkung ist also zwischen den Linien *D* und *E* im Maximum. — Die Platten behalten ziemlich lange eine gleich starke Empfindlichkeit gegen das Licht.

Von zwei stark jodirten oder bromirten Silberplatten, welche in verdünnter Schwefelsäure standen, war die belichtete Platte elektropositiv, bei schwach jodirten aber negativ. Das violette Licht wirkte am stärksten, das rothe am schwächsten [1]).

Auch eine mit Schwefelsilber bedeckte Platte in einer Lösung von 15 Thln. Kochsalz und 7 Thln. Kupfervitriol wird bei der Bestrahlung negativer [2]).

In ähnlicher Weise entstehen Ströme zwischen zwei Platindrähten, welche in eine Lösung von chlorichter Säure, Chlorperoxyd, Ferro- und Ferricyankalium, Nitroprussidnatrium, weinsaurem Uran, Mischungen von selenichter und Selensäure [3]), Eisenchlorid in Alkohol oder Aether eingesenkt sind, wenn der eine von ihnen bestrahlt wird, indem durch die Belichtung eine Zersetzung jener Lösungen daselbst eintritt. 946

Indess brauchen die Elektroden nicht einmal mit besonderen, durch das Licht zersetzbaren Substanzen bedeckt zu sein, um ein ähnliches Verhalten zu zeigen. 947

1) E. Becquerel, siehe Becquerel Traité 6, p. 63. — Compt. rend. 93, p. 851, 1881*; Beibl. 6, p. 252*. — Soc. 27, p. 354, 1878*.

E. Becquerel[1]) stellte in die beid
einander getrennten Abtheilungen eines n
füllten Kastens zwei sorgfältig gereinigte
erhitzte Platin- oder Goldplatten, welche
vanometer verbunden waren. Beide Abt
durch Holzbrettchen vor der Einwirkung
das eine Brett entfernt, so dass das Licht
entstand ein Strom, der die Nadel des Gal

Bei Anwendung des directen Sonnenl
Weise in verdünnter Säure die bestrahlte
tiv, in Kalilauge schwach positiv gegen di

Bei Vorstellen farbiger Gläser vor die
in verdünnter Salpetersäure ($^1/_{50}$) ergaben
der Nadel des Galvanometers:

Directes Sonnenlicht. . . . .
Violettes Glas . . . .
Blaues Glas . . . .
Rothes, grünes oder gelbes Gl

Auch als die Platinplatten in einen mi
nen Glaskasten gesetzt wurden, und durch
die verschiedenen Theile des Sonnenspectru
befindliche Platte gelenkt wurden, zeigte
keine, bei den blauen und indigblauen Stra
violetten Strahlen eine bedeutendere Ablenl

Bei Silberplatten in verdünnter Schw
Platte elektropositiv gegen die andere; eb
Lösung von salpetersaurem Silberoxyd.

Gereinigte Messingplatten gaben in s
Bestrahlung ähnliche Resultate; die bestrah
gegen die nicht bestrahlte. Auch hier w
stärker als das blaue, und das rothe Licht

In Kupfervitriollösung ist nach Paci
elektronegativ.

Demnach verändern namentlich die che
lichtes die Oberfläche des Platins in elektro

Indess wirken nach Pacinotti auch
hitzten Eisenplatte in ähnlicher Weise.

In diffusem Lichte zeigen die Platten
tromotorische Veränderung. Haben die Pl
ser gelegen, so ist die Wirkung der Sonne
deutend. Das Licht scheint also eine (chem

---

[1]) E. Becquerel, l. c. p. 56. — [2]) Pa
1864*; Fortschritte der Physik, 1864, p. 459*.

rkung der Metalle auf die Flüssigkeiten zu beschleunigen, welche sich dess auch ohne das Licht mit der Zeit herstellt, und durch welche sich Metalle mit Oberflächenschichten von besonderer elektromotorischer irksamkeit bedecken.

Bei ähnlichen Versuchen hat Hankel[1]) den Einfluss der Beschaf- 948
nheit der Oberfläche der Metallplatten besonders berücksichtigt.

Der eine von zwei ganz gleichen mit dem Galvanometer verbundenen etallstreifen wurde mittelst eines Korkes in einem porösen Thoncylinder festigt, und letzterer in ein weiteres mit einer Flüssigkeit gefülltes lasgefäss gestellt, in welchem sich der zweite Metallstreifen befand. er ganze Apparat stand in einem geschwärzten Kasten mit einem hieber, an Stelle dessen gefärbte Gläser eingesetzt werden konnten. er im Glase befindliche Metallstreifen wurde so den Strahlen des durch ie Fenster des Zimmers und die gefärbten Gläser hindurchgegangenen ichtes ausgesetzt. Mit den Versuchen wurde längere Zeit gewartet, bis ch die Streifen nach längerem Verweilen in der Flüssigkeit als ganz leich erwiesen, was anfangs nie der Fall war. Es ist also eine Polari- tion derselben nicht ausgeschlossen. — In Wasser wurde frisch ge- utztes Kupfer in freiem Sonnenlichte elektronegativ gegen das unbe- rahlte; im rothen Lichte sehr schwach, und dann steigend stärker im elben, grünen und dunkelblauen Lichte, und zuletzt wieder schwächer n violetten Lichte. Lampenlicht gab kaum, Magnesiumlicht eine merk- che Wirkung.

Während bei blanken Kupferflächen die belichtete Platte negativ rscheint, zeigen mit Oxydul oder Oxyd mehr oder weniger bedeckte latten ein anderes Verhalten. Das Licht bringt auf ihnen (je nach sei- er Farbe in verschiedenem Grade) eine zweifache Aenderung, sowohl ne positive als auch eine negative hervor. Die erste, welche also das upfer positiver macht, tritt rascher ein als die zweite, welche den nega- ven Zustand bedingt. Anfangs überwiegt unter entsprechenden Be- ingungen die erste Veränderung, und die Nadel des Multiplicators hlägt in ihrem Sinne aus, dann erreicht bald die zweite eine grössere tärke, so dass die Nadel nach der Ruhelage zurückgeht und schliess- ch eine negative Ablenkung zeigt. Beim Verdunkeln verschwindet aber ie erste Veränderung rascher (ebenso wie sie auch beim Belichten scher entstand) als die zweite, so dass sofort nach dem Verdunkeln der orhandene negative Ausschlag sich vergrössert.

Der positive Zustand wird vorzugsweise durch die Strahlen mit rösseren, der negative durch die Strahlen mit kürzeren Wellenlängen ervorgerufen. Je mehr die Oxydschicht zunimmt, desto mehr tritt der

[1]) Hankel, Ber. d. K. Sächs. Ges. Math. ph. Cl. 27, p. 399, 1875*; Wied. nn. 1, p. 402, 1877*. Ganz ähnliche Versuche von Pellat, Compt. rend. 89, 227, 1879*; Beibl. 4, p. 65*.

positive Zustand hervor; es kann dies so weit gehen, dass auf Kupferstreifen, welche Monate lang im Wasser gestanden haben, beim Belichten, selbst mit blauen und violetten Strahlen, nur die positive Aenderung entsteht.

In Kupfervitriollösung zeigt sich reines Kupfer gleich nach dem Eintauchen bei der Bestrahlung negativ (auch nach Pacinotti), nachdem es eine halbe Stunde in der Lösung gestanden, aber stark positiv. Diese letztere Wirkung ist der Reihe nach schwächer im grünen und gelben und rothen Lichte. Durch Glühen oxydirtes Kupfer verhält sich negativ, die Wirkung nimmt gegen das Roth hin ab.

949 Blankes Silber erscheint beim Bestrahlen im Wasser negativ; dünnes auf Platinstreifen niedergeschlagenes Silber schwach positiv; platinirte Silberplatten, welche lange an der Luft gelegen haben, werden sehr stark positiv, auch im Gaslicht; bei letzterem ist die Wirkung stärker im rothen und blauen Licht als im grünen. Zinn wird negativ, auch im blauen Licht; im rothen und grünen ist die Wirkung sehr schwach. Messing, welches einige Zeit im Wasser gestanden, verhält sich ähnlich dem oxydirten Kupfer; amalgamirtes und gewöhnliches Zink wird in einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd sehr wenig negativer; Platin wird nach dem Putzen durch die Bestrahlung positiv; wird es geglüht, so ist die Wirkung geringer.

Nach Minchin[1]) ist eine durch Drummond'sches Licht bestrahlte Zinkplatte in Wasser mit etwas Kalk erst positiv, dann negativ. Zwischenstellung eines rothen Glases hat wenig Einfluss.

950 Ausser mit dem Galvanometer hat Hankel auch mittelst seines Elektrometers die Aenderung des stark oxydirten Kupfers durch die Belichtung nachgewiesen. Er verband zwei aus vierzig kleinen Elementen Zink-Kupfer-Wasser gebildete Säulen mit den gleichnamigen Polen, und bedeckte jede mit einem Pappkasten. Da die Spannungen der beiden entgegengesetzt gestellten Säulen sich aufhoben, so zeigte das Elektrometer an den freien Enden keine Elektricität. Sobald der eine Pappdeckel entfernt und die eine Säule belichtet wurde, entstand im Elektrometer ein Ausschlag, und zwar, da die Kupferplatten sehr stark oxydirt waren, in dem Sinne, dass die Spannung der belichteten Säule abgenommen hatte, das stark oxydirte Kupfer also, ebenso wie früher angegeben, durch die Belichtung positiver geworden war. Wird eine der beiden Säulen erwärmt, so tritt in ihr gerade der entgegengesetzte Vorgang ein; die elektrische Spannung wird in der erwärmten Säule vergrössert, das Kupfer also negativer.

951 Bei den oben erwähnten Versuchen von E. Becquerel ist nicht angegeben, ob die beiden Metallplatten schon beim Einsenken in die

---

[1]) Minchin, Chem. News 42, p. 269, 1880*; Beibl. 5, p. 139*.

üssigkeiten eine Ungleichheit zeigten, durch welche ein Strom zwischen nen entstehen konnte, der aber in Folge der eintretenden Polarisation mählich verschwand. Dass auch in diesem Falle die Bestrahlung der nen der scheinbar völlig gleichartigen Platten durch Verminderung der olarisation von Neuem einen Strom hervorrufen kann, ist von Grove[1]) ezeigt worden.

Er setzte in ein Glas einen Cylinder von porösem Thon, füllte eide mit schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, und stellte latinplatten hinein, die metallisch verbunden wurden. Der entstehende trom hörte bald auf. Wurde der so vorgerichtete Apparat im Dun- eln aufbewahrt, wurden sodann beide Platinplatten mit einem Galvano- neter verbunden, und liess er auf die im äusseren Gefässe befind- iche Platte Sonnenlicht fallen, so entstand sogleich ein Strom, welcher em bei der ersten Verbindung der Platinplatten beobachteten gleich- gerichtet war.

Blaues Licht wirkte stärker als gelbes, so dass auch hier die che- mischen Strahlen besonders thätig sind.

Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure als erregende Flüssigkeiten angewandt, gaben die gleiche Wirkung, nur war sie bei der letzteren nicht so bedeutend.

Wurden beide Platten dem Lichte ausgesetzt, so zeigte sich keine, oder nur eine sehr geringe Wirkung. Es scheint demnach durch die Be- strahlung doch noch eine andere Wirkung hervorgerufen zu sein, als allein die Aufhebung der Polarisation. Sie hat jedenfalls einen beson- deren Einfluss auf die auf den Elektroden absorbirten Gasschichten; wie wir ja auch wissen, dass das Licht den Sauerstoff und das Chlor unter gewissen Bedingungen in den activen Zustand überführen kann.

Versuche über die Aenderung der elektromotorischen Kraft des 952
Selens beim Contact mit Wasser während der Bestrahlung sind von Sabine[2]) angestellt.

Eine Platte von krystallinischem (bei 200° angelassenem) Selen wird in destillirtem Wasser an einem Platindrahte einem zweiten Platindrahte gegenüber aufgehängt. Im Dunklen ist das Selen positiv gegen das Platin (die elektromotorische Kraft ist etwa 0,11 Volt); bei Bestrahlung mit Tageslicht wird die Selenplatte negativ, die elektromotorische Kraft ist 0,05 Volt, die Aenderung 0,15 Volt, also grösser als die ursprüng- liche elektromotorische Kraft. Allmählich stellt sich dann Polarisation ein und das Selen wird positiv, aber schwächer, als im Dunklen. Die geringste Aenderung der Bestrahlung bringt eine Aenderung der elektro- motorischen Kraft in dem oben erwähnten Sinne hervor. Im Dunklen wird das Selen wieder positiver. — Ein aus zwei Selenplatten gebildetes

[1]) Grove, Phil. Mag. [4] 16, p. 426, 1858*. — [2]) Sabine, Nature 17, p. 172, 1878*; Phil. Mag. [6] 5, p. 401, 1879*; Beibl. 3, p. 435*.



¹) Börnstein (Verhandl. des na
Heft 1, p. 1, 1877*; Beibl. 1, p. 577*) bed
mit Niederschlägen von verschiedenen
Beim Bestrahlen der Berührungsstelle d
Metalle beobachtete er Ströme, welche
Aluminium, Gold, Kupfer, Platin und S
gehende gegen die folgenden elektropos
gerade die umgekehrte Reihenfolge ei
empfindlicheren Apparaten diese Erreg
(Hansemann, Wied. Ann. 2, p. 561,

Viertes Capitel.

Arbeitsleistungen und Wärmewirkungen bei den elektrolytischen Processen.

Finden in einem Schliessungskreise, in welchem ein galvanischer 953
Strom fliesst, sei es in der den Strom liefernden Kette, sei es in einem Zersetzungsapparat, chemische Processe statt, so müssen die Arbeitsleistungen dabei zusammen mit den Arbeitswerthen der im Schliessungskreise erzeugten Wärmemengen dem Princip von der Erhaltung der Energie entsprechen.

Bereits §. 510 ist festgestellt worden, dass wenn die elektromotorische Kraft E in einem Schliessungskreis vom Gesammtwiderstand R einen Strom von der Intensität I erzeugt, und E, I und R in einem einheitlichen Maasssystem, z. B. dem elektromagnetischen gemessen sind, a das mechanische Wärmeäquivalent ist, die in dem Schliessungskreise durch Erwärmung der Leitung als solcher entwickelte Wärmemenge

$$W = \frac{1}{a} I . E = \frac{1}{a} \cdot \frac{E^2}{R}$$

ist, also bei gleichbleibender elektromotorischer Kraft, bei alleiniger Veränderung des Widerstandes der Stromintensität direct, oder dem Leitungswiderstand umgekehrt proportional ist. Wird der Strom durch eine Kette geliefert, in welcher chemische Processe stattfinden, also z. B. eine bestimmte Quantität Zink als elektropositive Erregerplatte aufgelöst wird, so ist auch diese der Stromintensität proportional. Somit ist die in dem Schliessungskreise erzeugte Wärmemenge proportional der gleichzeitig in der Kette aufgelösten Menge Zink.

Wie man also auch die Leitungsdrähte ändern mag, so werden doch 954
in der Schliessung in denselben Zeiten gleiche Wärmemengen erzeugt, in welchen in der Kette gleiche Zinkmengen gelöst werden.

Dieses Ergebniss ist durch Versuche bestätigt worden. De la Rive[1] stellte in einen mit sehr concentrirter Salpetersäure gefüllten Trog ein Paar Platten von destillirtem Zink oder Cadmium und Platin, und verband sie in der Flüssigkeit selbst durch verschieden lange und dicke Platindrähte. Die in den letzteren erzeugte Wärmemenge theilt sich der Salpetersäure mit, deren Temperaturerhöhung in einer gegebenen Zeit gemessen wurde. Dieselbe war in dieser Zeit, wie man auch den die Platten verbindenden Draht ändern mochte, immer der aufgelösten Zinkmenge proportional.

955 Ist ausser der Kette in dem Schliessungskreise keine andere Elektricitätsquelle, wie z. B. eine erwärmte Contactstelle heterogener Leiter vorhanden, so kann in demselben einzig und allein die Energie in Wärme umgewandelt werden, welche durch die chemischen Processe in der Kette erzeugt wird.

Die im ganzen Schliessungskreise erzeugte Wärme ist also gleich der Wärmemenge, welche in derselben Zeit durch die chemischen Processe in der Kette erzeugt wird.

956 Dieses Resultat ist zuerst von Favre geprüft worden. Er setzte in die Höhlung seines grossen, mit Quecksilber gefüllten thermometerartigen Calorimeters eine mit schwefelsäurehaltigem (5 Procent) Wasser gefüllte Röhre und senkte in dieselbe zwei mit verschieden langen und dicken Platindrähten verbundene Platten von Zink und Platin. Bei beiden Verbindungen ergab sich, dass die gesammte Wärmemenge, welche in dem Stromkreise bei der Auflösung von 1 Aeq. Zink (33 g) erzeugt wird, 18124 bis 18137 Wärmeeinheiten betrug. Löst man ohne Erregung des Stromes 33 g Zink in verdünnter Schwefelsäure, so werden dabei 18444 Wärmeeinheiten hervorgebracht. So ist die in dem Stromkreise erzeuge Wärmemenge ebenso gross, wie wenn die während der Dauer des Stromes gelöste Zinkmenge direct in der Säure gelöst worden wäre. Es kann also als Quelle der durch den Strom erzeugten Wärme die Auflösung des Zinks angesehen werden, und der Strom selbst vertheilt gewissermaassen nur die an der Zinkplatte erzeugte Wärme auf seine ganze Schliessung.

957 Ist in der Gleichung $W = 1/a \,.\, IE$ der Werth $I = 1$, so ist

$$aW = E.$$

Die elektromotorische Kraft ist also gleich dem mechanischen Aequivalent der bei der Einheit der Stromintensität in der Zeiteinheit in dem Schliessungskreise oder auch der durch die chemischen Processe in der Kette erzeugten Wärme[2].

---

[1]) De la Rive, Archives 3, p. 178*. — [2]) W. Thomson, Phil. Mag. 2, p. 429, 551, 1881*.

Man bezeichnet die letztere Wärmemenge als das thermoelek-
he Aequivalent der in der Kette stattfindenden chemischen Pro-

Hier ist der Begriff der chemischen Processe genauer zu definiren. 958
lben können einmal in den eigentlichen rein elektrolytisch-chemi-
Vorgängen innerhalb der direct vom Strome durchflossenen Kör-
estehen, also zunächst in der Trennung der in jedem Falle zu be-
nenden Ionen der Elektrolyte der Kette, in ihrer Verbindung mit
lektroden und, falls mehrere Elektrolyte hinter einander vorhanden
in der Verbindung der Ionen an ihrer Grenzfläche.

Dabei ist zu beachten, dass die Trennung der Ionen des Elektro-
, z. B. HCl, eine ganz andere Wärmemenge erfordert, als der Bil-
swärme eines Molecüls HCl aus seinen Bestandtheilen entspricht.
tzteren Falle tritt 1 Mol. Wasserstoff (HH) mit 1 Mol. Chlor ($Cl\,Cl$)
Mol. HCl zusammen und die Bildungswärme der letzteren ist also
h der doppelten Verbindungswärme von H mit Cl weniger der
nungswärme der Atome der Molecüle der Elemente von einander.
en in der Thermochemie üblichen Formeln ausgedrückt, ist also die
ngswärme von 1 Mol. $HCl = \frac{1}{2}(2[H, Cl] - [H, H] - [Cl, Cl])$,
von $[H, Cl]$ wesentlich verschieden ist. Entweichen die Ionen frei,
der aus HCl an der elektronegativen Platte der Kette: Platin, ver-
te Chlorwasserstoffsäure, Zink, abgeschiedene Wasserstoff, so ist zu
heiden, ob die Vereinigung je zweier Atome H zu einem Molecül
halb des eigentlichen Stromkreises oder secundär erst in einiger
rnung von der Elektrode vor sich geht.

Auch wenn die in Atomen oder ihnen entsprechenden Radicalen aus- 959
iedenen Ionen sich mit den Elektroden verbinden, wird eine andere
memenge erzeugt, als wenn sie in Molecülen an letztere herantreten
wiederum diese Molecüle und die der Elektroden erst in Atome zer-
müssen. Auch können dabei die Ionen in verschiedenen allotropen
änden auftreten (z. B. Sauerstoff als Ozon). Ferner ist der Aggre-
ustand der Elektroden in Betracht zu ziehen und zu untersuchen,
ieweit die elektromotorische Kraft durch die latente Schmelzwärme
lben beeinflusst wird, wenn sie z. B. im festen oder flüssigen Zu-
le verwendet werden (siehe weiter unten das Verhalten des Gal-
s und der Amalgame).

Dazu kommen noch andere Processe, so die Occlusion der elektro- 960
h abgeschiedenen Ionen in den Elektroden (Wasserstoff in Platin
Palladium), wobei wieder die Abscheidung der Ionen in getrennten
en einen Unterschied in der Wärmeerzeugung von der beim Zu-
ientreten der aus ihnen bestehenden Molecüle mit den Metallen be-

Auch wenn sich in der Kette die Concentration der Lösung an den Elektroden ändert (am einfachsten z. B. in den Ketten aus zwei gleichartigen Elektroden und zwei verschiedenen concentrirten Lösungen), hat dies auf die elektromotorische Kraft einen Einfluss.

961 Ferner ist es fraglich, wenn in dem Elektrolyten Stoffe gelöst oder vertheilt sind, z. B. absorbirter Sauerstoff oder Bariumsuperoxyd, welche den Strom selbst nicht leiten, die also vom elektrolytischen Process nicht direct betroffen sind, ob dieselben einen unmittelbaren Einfluss auf die elektromotorische Kraft ausüben oder nur dadurch, dass sie erst nach der Abscheidung der Ionen sich mit dem einen oder anderen verbinden und dadurch seine polarisirende Wirkung vernichten. Diese Frage muss im letzteren Sinne entschieden werden. Dass der Sauerstoff in dieser Art nicht auf die primäre elektromotorische Kraft Einfluss hat, haben wir schon §. 888 und 891 erwähnt.

In ganz gleicher Weise trägt ein Gehalt des Wassers an einem vom Strom selbst nicht oder nur zum geringsten Theile durchflossenen reducirenden Mittel, z. B. Aldehyd u. dgl. m., welches den an der negativen Erregerplatte angehäuften Sauerstoff verzehrt, nicht zur Strombildung bei. Selbst wenn also etwa die an den Elektroden einer Gaskette angehäuften Gase in der Lösung zusammenträfen, würde durch ihre directe Wechselwirkung kein Strom entstehen[1]).

962 Ganz ebenso können chemische Processe, welche nicht nach äquivalenten Verhältnissen in den unmittelbar vom Strome durchflossenen Körpern vor sich gehen, auf die elektromotorische Kraft primär keinen Einfluss haben, sondern nur secundär, durch Vernichtung des einen oder anderen Ions, oder durch Anhäufung irgend eines Stoffes auf der Elektrode oder in der Lösung, dieselbe abändern (so z. B. wenn in verdünnter Schwefelsäure sich eine positive Elektrode von Zink auch schon vor der Stromesschliessung unter Wasserstoffentwickelung löst u. s. f.).

Die relativ sehr kleine Arbeit bei der elektrischen Endosmose, wenn die Kette durch poröse Diaphragmen unterbrochen ist, wollen wir hier vorläufig bei Seite lassen.

963 Wir haben also in allen Fällen die primären direct strombildenden und secundären oder localen Processe in dem Schliessungskreise zu unterscheiden.

---

[1]) Die der hier vertretenen gegentheilige Ansicht von F. Exner, W[illegible] Ann. 6, p. 348, 1830*, nach der sogar auch bei elektrolytischer Zersetzung [illegible] Zinkvitriollösung zwischen Zinkelektroden nur darum keine Polarisation [illegible] treten sollte, weil die abgeschiedenen Ionen sich nicht direct wieder ve[illegible]ten u. dergl. m., dürfte durch die Versuche von Beetz l. c. §. 888 [illegible] legt sein.

Dem thermischen Aequivalent der ersteren muss die in dem ganzen :hliessungskreise einer Kette als solchem durch den Strom Eins er-ugte Wärmemenge entsprechen, welche man erhält, wenn man aus der 'ärmemenge w, die in einem in den Kreis eingeschalteten unveränder-:hen Leiter, z. B. einem Drahte vom Widerstande r durch den Strom ins in der Zeiteinheit erzeugt wird, die Wärmemenge W in der ganzen :hliessung, deren Widerstand R sei, nach der Formel $W = w . R / r$:rechnet.

Neben dieser Wärme können dann noch die secundären, localen Pro-:ssen entsprechenden Wärmemengen auftreten, welche man erhält, wenn an die Kette mit der ganzen Schliessung in ein Calorimeter einsetzt nd von der darin durch den Strom Eins in der Zeiteinheit erzeugten esammten Wärmemenge die Wärmemenge W subtrahirt.

Die erwähnten und ähnliche Umstände compliciren die Erscheinun- 964
en in der Kette sehr häufig in hohem Grade und nur in wenigen Fäl-n kann man die beobachtete elektromotorische Kraft direct mit eben-lls unmittelbar beobachteten Wärmewerthen von chemischen Processen me Weiteres vergleichen.

Dies ist bei einer Reihe sogenannter constanter Ketten möglich. 965

So ist in der Daniell'schen Kette der sichtbare chemische Pro-ss die Zersetzung von 1 Aeq. schwefelsauren Kupferoxyds in der an-wandten Lösung in 1 Aeq. Kupfer und 1 Aeq. SO_4 und die Bildung n 1 Aeq. gelösten schwefelsauren Zinks aus 1 Aeq. Zink und 1 Aeq. O_4. Die elektromotorische Kraft ist also, in Arbeitseinheiten aus-drückt, der Differenz der beiden chemischen Vorgängen entsprechen-n thermischen Processe äquivalent, also äquivalent der Wärme-enge

$$[(Zn, SO_4, aq) - \tfrac{1}{2}(Zn, Zn)] - [(Cu, SO_4, aq) - \tfrac{1}{2}(Cu, Cu)].$$

Der Weg, auf welchem diese Verbindungen sich bilden, ist gleich-iltig.

Nach Thomsen[1]) sind jene Werthe, wenn die Zinklösung 100 Mol. 'asser enthält, die Kupferlösung concentrirt ist, resp. 106 090 und 50 130, lso $W = 25\,065$ [2]). Frühere weniger genaue Versuche von Favre und ilbermann ergaben diesen Werth zu 23 900.

Diesem Werthe soll also auch die elektromotorische Kraft und die m ganzen Schliessungskreise primär erzeugte Wärme gleich sein. Da-bei ist freilich vorausgesetzt, dass die Vereinigung der abgeschiedenen Kupferatome zu Molecülen, sowie die Trennung der Zinkatome bei ihrer

---

[1]) J. Thomsen, Journ. f. prakt. Chem. [2] 11, p. 412, 1875*. — [2]) Wir enden im Folgenden stets Molecularformeln an. Die Moleculargewichte sind in rammen genommen, die Wärmemengen in kleinen Calorien, durch welche 1 g 'asser von 0⁰ um 1⁰ C. erwärmt werden kann.

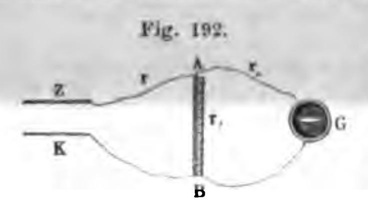
Lösung für die Strombildung in Bet
stimmung der Beobachtung und Rech
men, dass die sonstigen Concentrati
und der Trennungsfläche der Elektrol

966 Die eben ausgesprochene Bezieh
Joule[1]) hat durch directe Ver
Daniell'schen Element bei der Au
gesammte Wärmemenge $w = 769$ od

Wenn sich also 1 Aeq. (32,6 g)
1 Aeq. (31,7 g) Kupfer absetzt, so ist
32,6 . 769 oder 734,7 = 25065 oder
Paragraphen berechneten Werthe gut

967 Genauer ist diese Uebereinstimmu
Er leitete den Strom einer Daniell
ZK (Fig. 192) durch einen dünnen, a
in einem Quecksilbercalorimeter liege

Fig. 192.



vo
zu
lan
die
der
sti
das
Da
und die Stromintensität I_0 abgelesen
Intensitäten der Ströme bei der erst
gen *BKZA*, *AB* und *AGB* gleich *r*
gross ist.

$$I_1 = I =$$

also die während der Zeiteinheit entwi

$$w_1 = I_1^2 r_1 =$$

Der Strom I_0 eines Daniell'
Schliessungskreise vom Widerstande r_0

$$w_0 = I$$

entwickeln. — Wird durch den Stro

---

[1]) Vgl. W. Thomson l. c. — [2]) Ra
Ann. d. Chim. et de Phys. [4] 4, p. 392,

fermenge K abgeschieden, so würde der Strom I_0 in derselben Zeit Kupfermenge $K I_0 / I$ reduciren; also die während der Abscheidung Kupfermenge 31,7 g (eines Aequivalentes) durch denselben erzeugte rme sein:

$$w_d = \frac{31,7}{K} I I_0 r_{,,}$$

l bei Einsetzen des Werthes w

$$w_d = \frac{31,7}{K} w_, \frac{I_0}{I_{,,}}.$$

Bei sechs Versuchen ergab sich:

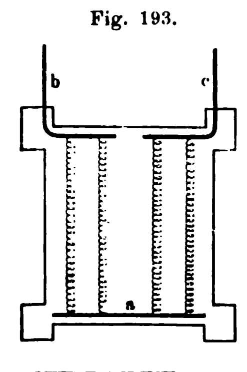
$w_,$	K	$\frac{I_{,,}}{I_0}$	w_d
717	0,227	4,157	24016
743	0,312	3,165	25788
231	0,150	2,014	24175
530	0,307	2,296	23794
550	0,391	1,852	24009
492	0,208	3,144	23812

Im Mittel ist w_d = 23900 Cal.

In ähnlicher Weise hat auch J. Thomsen[1]) die Wärmeerregung 968
der Daniell'schen Kette geprüft.

In einem mit 900 g Wasser gefüllten, mit doppelter Messinghülle d einem leichten Pappdeckel umgebenen Platinblechcylinder, Fig. 193, waren vier Platindrahtspiralen von 4,5 m Gesammtlänge und 20 g Gewicht vertical neben einander zwischen einem unteren massiven Metallstück a und zwei kleineren b und c oben aufgespannt. Ein an einer Tangentenbussole gemessener, in die oberen Metallstücke eintretender Strom durchfloss die Spiralen zu zweien neben und zu zweien hinter einander. Die Wärmeerzeugung in denselben im Calorimeter während einer Minute ergab sich nach den erforderlichen Correctionen [illegible] ur,

Fig. 193.



1) J. Thomsen, Wied. Ann. 11, p. 2

Centigrade). Derselbe Strom entwickelte in einem Voltameter in derselben Zeit 44,138 ccm Knallgas. Darauf wurde die elektromotorische Kraft zweier Daniell'scher Elemente (amalg. Zink, H_2SO_4 [$^1/_{36}$ und $^1/_{18}$], conc. $CuSO_4$, Cu) mit Zugrundelegung dieser Intensität und des Widerstandes der Platinspiralen bei obigen Versuchen als Einheit durch Messung der Ablenkungen der Bussole mit und ohne Einschaltung der Platinspiralen bestimmt. Da hierbei die Temperatur der letzteren eine niederere war als früher, wurde die Widerstandsänderung beim Durchleiten schwächerer und stärkerer Ströme beobachtet und darnach eine Correction angebracht. Die elektromotorische Kraft ergab sich im Mittel 0,17105. Für die Einheit der Stromstärke ist dies auch der Widerstand in der Schliessung des Daniell'schen Elementes. In der Schliessung wird also die Gesammtwärmemenge 0,17105 . 387,2 Cal. entwickelt. Für die Zersetzung von 1 Mol. (18 g) Wasser oder die Abscheidung von 33515 ccm Knallgas ist dieselbe 50292 Cal., also bei der Zersetzung von 1 Aeq. (9 g) Wasser gleich 25146 Cal.[1]), was wieder mit dem Werthe des §. 996 sehr gut übereinstimmt.

969 Ist hiernach die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette in irgend einer Einheit ausgedrückt gleich E_d, ist die bei Auflösung eines Aequivalentes Zink in derselben entwickelte Wärme W_d, ist die elektromotorische Kraft einer anderen Kette E, die bei Zersetzung eines Aequivalentes des Elektrolyten darin erregte Wärme W, so ist, falls der ganze chemische Process in der Kette E unmittelbar mit der Stromeswirkung zusammenhängt, wie in der Daniell'schen Kette (siehe §. 965), also primär ist:

$$E = E_d \frac{W}{W_d} \quad \text{und} \quad W = \frac{E}{E_d} W_d.$$

970 Die Richtigkeit dieser Formel lässt sich bei einer Reihe constanter Ketten nachweisen. So ergiebt sich z. B. nach Raoult l. c. die während der Auflösung von 1 Aeq. Zink in der Kette Zink, Kalilauge ($^1/_{10}$), schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfer erzeugte Wärmemenge, da die elektromotorische Kraft des Elementes gleich 1,35 E_d ist, gleich

$$23900 \times 1{,}35 = 32265, \text{ resp. } 25065 \times 1{,}35 = 33837 \text{ Cal.}^{2)}$$

Dieser Werth stimmt mit dem direct berechneten gut überein. Es ist nach Raoult die Wärmemenge bei:

---

[1]) Aus den Versuchen von Lenz (Thl. II, §. 454) lässt sich dieser Werth zu 25165 berechnen. — [2]) Wir geben hier für W_d sowohl den früheren Werth 23900 wie den jedenfalls sichereren von Thomson 25065.

[redacted]

Oxydation von 33 g (1 Aeq.) Zink	42450
Hydratisirung des Oxyds	600
Verbindung des Hydrats mit Kali	700
Ersetzung des Kupferoxyds im Kupfervitriol durch Kali . .	8360
Zersetzung des Kupferoxyds	12880
in Summa	30230

Auch J. Thomsen (l. c.) hat ähnliche Vergleichungen angestellt, in- 971
dem er die Wärmewirkungen W_{mol} bei Lösung eines Molecüls Zink in den folgenden Combinationen aus ihren Componenten zusammensetzte und ihr Verhältniss zu der Wärmewirkung in dem Daniell'schen Element mit den direct bestimmten elektromotorischen Kräften der Combinationen verglich. So ergab sich:

	W_{mol}	Verhältniss	Elektrom. Kraft
Zn, H_2SO_4 + 100 aq, $CuSO_4$ Aq conc., Cu	106090 — 55960 = 50130	1,00	1,00
Zn, H_2SO_4, $CdSO_4$ Aq conc., Cd	106090 — 89500 = 16590	0,33	0,33
Zn, HCl Aq, AgCl, Ag	112840 — 58760 = 54080	1,08	1,065
Zn, H_2SO_4 + 100 aq, HNO_3, Kohle . . .	106090 — 10010 = 96080	1,92	1,86
Zn, H_2SO_4 + 100 aq, HNO_3 + 7 aq, Kohle	106090 — 23280 = 82810	1,65	1,69
Cu, H_2SO_4 + 100 aq, CrO_3 + SO_3 Aq, Kohle	106090 — 6300 = 99790	1,99	1,85
Cu, H_2SO_4 + 100 aq, HNO_3, Kohle . . .	55960 — 10010 = 45950	0,92	0,88
Cu, H_2SO_4 + 100 aq, HNO_3 + 7 aq, Kohle	55960 — 23280 = 32680	0,65	0,73
Fe, $FeCl_2$ Aq, Fe_2Cl_6 Aq, Kohle	99950 — 55520 = 44430	0,89	0,90

Bei Anwendung der concentrirten Salpetersäure ist angenommen, dass die gebildete Untersalpetersäure in der Salpetersäure gelöst bleibt; bei der verdünnteren entsteht dagegen Stickoxyd, so dass die an der negativen Kohle vor sich gehenden calorisch-chemischen Processe resp. sind (N_2O_4, O, H_2O) und $^1/_3$ (N_2O_2, O_3, 7 H_2O). In den Chromsäureketten ist daselbst der Process $^1/_3$ (Cr_2O_3, O_3, Aq), in der Eisenchloridkette der Process (Fe_2Cl_4 Aq, Cl_2) angenommen.

In der Chlorsilberkette wäre ebenso nach Domalip[1]) der chemisch- 972
thermische Process (in Aequivalenten) (Zn, SO_4) — (SO_4, H) + (ClH) — (Cl, Ag) = 19834 + 40191 — 34800 = 25255, während derselbe für die Daniell'sche Kette W_d = 27346 angegeben wird. Darnach ist das Verhältniss der elektromotorischen Kräfte 1 : 0,922. Ist W_d = 25065,

[1]) Domalip, Wien. Ber. [2] 67, p. 109, 1873*.

so wird das Verhältniss 1 : 1,008, während es sich mittelst der du Bois'schen Compensationsmethode direct zu 1 : 0,907 ergiebt.

973 Aus diesen Berechnungen folgt, dass man bei den Bestimmungen der elektromotorischen Kraft die ganze Summe der directen chemischen Processe in der Kette berücksichtigen muss, also in der Daniell'schen Kette die Auflösung des Zinks zu schwefelsaurem Zinkoxyd und die dagegen wirkende Abscheidung des Kupfers aus der Lösung des schwefelsauren Kupferoxyds. Durchaus unrichtige Resultate würde man erhalten, wenn man nur die Oxydation des Zinks zu Zinkoxyd und die entgegenwirkende Reduction des Kupfers aus Kupferoxyd als Ursache der elektromotorischen Kräfte betrachtete, die Auflösung des ersteren und die Abtrennung des letzteren von der Säure aber nicht als wirksam ansähe.

974 In der Daniell'schen Kette muss das Zink bei der Auflösung in der umgebenden Flüssigkeit in den flüssigen Zustand übergeführt werden und hierzu ist eine bestimmte Wärmemenge W erforderlich.

Amalgamiren wir das Zink, so ist es dadurch verflüssigt; dagegen tritt aber auch bei seiner chemischen Verbindung mit dem Quecksilber eine Wärmemenge W_1 auf. Wollen wir das Zink im Amalgam in der Kette lösen, so verbrauchen wir die Wärmemenge W_1, um die chemische Verwandtschaft des Zinks zu dem Quecksilber zu lösen, und nur das Arbeitsäquivalent der Differenz der Wärmemengen $W - W_1$ entspricht dem Zuwachs an elektromotorischer Kraft. Ist bei Anwendung verschiedener Metalle statt des Zinks W grösser oder kleiner als W_1, so ist die elektromotorische Kraft des Amalgams grösser oder kleiner als die des Metalls, oder jenes elektropositiver oder elektronegativer als letzteres. Der erste Fall trifft, wie Poggendorff (Thl. I, §. 640) gefunden und später Gaugain (Thl. I, §. 649) bestätigt hat, beim Zinkamalgam, der letzte beim Cadmiumamalgam ein. — Analog zeigt sich, wenn man Zink- und Cadmiumfeilspäne in Quecksilber löst, im ersten Falle eine Temperaturerniedrigung, im zweiten eine Temperaturerhöhung, indem die latente Schmelzwärme W des Cadmiums zu der des Zinks sich wie 13,66 : 28,13 verhält, die bei der Verbindung mit dem Quecksilber erzeugten Wärmen W_1 in beiden Fällen aber wohl nur wenig von einander differiren. Dient umgekehrt Cadmium dem Zink in den Lösungen ihrer Sulfate gegenüber als negatives Metall, so löst sich das elektrolytisch abgeschiedene Cadmium, wenn die Cadmiumplatte amalgamirt ist; die elektromotorische Kraft wird grösser[1]). — Zu untersuchen wäre hierbei das thermische Verhalten sehr wenig zinkhaltiger Amalgame, bei deren Anwendung die Kraft des Daniell'schen Elementes sinkt (vgl. Thl. I, §. 649).

In ähnlicher Weise verhält sich Thalliumamalgam (1 Th + 10 Hg) in einem kleinen Thontiegel gegen metallisches Thallium in einer Lösung

---

[1]) Alder Wright, Phil. Mag. [14] 5, p. 188, 1882*; Beibl. 6, p. 949*.

von schwefelsaurem Thalliumoxyd um 7 Einheiten (die thermoelektrische Kraft eines Wismuth-Kupfer-Elementes bei den Temperaturen 0 und 100° der Löthstellen gleich Eins) negativ. Entsprechend wird bei Lösung des Thalliums in Quecksilber eine bedeutende Wärmemenge erzeugt[1]).

Beim Eisen ist die latente Schmelzwärme wahrscheinlich noch bedeutender, sein Amalgam deshalb ebenfalls positiver als das Metall selbst. Wie Zink verhalten sich Zinn und Blei. Dagegen entwickelt sich bei der Auflösung von Kalium und Natrium im Quecksilber eine bedeutende Wärmemenge; die Amalgame sind elektronegativ gegen die reinen Metalle.

Dem entsprechend fliesst der Strom zwischen flüssigem und festem Gallium in der Lösung von schwefelsaurem Gallium durch die Lösung von ersterem zu letzterem[2]).

Da indess die latenten Schmelzwärmen gegen die bei den chemischen Processen auftretenden Wärmemengen oft verhältnissmässig klein sind, so hat der Aggregatzustand der Metalle auf ihr chemisch-elektromotorisches Verhalten meist nur geringen Einfluss[3]).

Analog verhält sich gehärteter Stahl negativ gegen ungehärteten, da zur Ueberwindung der Cohäsion des ersteren eine grössere Arbeit erforderlich ist als bei letzterem, und diese Arbeit für die Erzeugung der elektromotorischen Kraft verschwindet.

Ausser diesen Verhältnissen sind auch die Arbeitsleistungen in Folge 975
der Concentrationsverschiedenheiten der Lösungen zu beachten. Solche Unterschiede treten z. B. in Ketten ein, bei welchen die eine Elektrode aus einem Metall besteht, welches auch den elektropositiven Bestandtheil des Lösungsmittels bildet, oder bei Ketten aus zwei gleichen Elektroden eines Metalls, welche in verschieden concentrirte Lösungen eines Salzes desselben Metalls tauchen.

Die derartigen Concentrationsunterschieden entsprechenden elektromotorischen Kräfte lassen sich nach Helmholtz[4]) in folgender Weise ableiten, wobei wir den Widerstand in der Schliessung der Kette so gross annehmen, dass die zur Wärmeerzeugung nach dem Joule'schen Gesetze $W = IE$ verbrauchte Arbeit zu vernachlässigen und die Processe in der Kette umkehrbar sind.

Die Kette sei parallelepipedisch, die Elektroden mögen einander 976
parallel an den gegenüberliegenden Seiten stehen. — Das Verhältniss des Wassers w und des Salzes s in der Lösung sei gleich $h = w/s$. Soll das Wasser vom Salze getrennt werden, so ist dazu für die Masseneinheit ein Arbeitsaufwand F_h erforderlich, welcher eine Function von h ist. Die der Bildung der Lösung entsprechende „freie" Energie[5]) ist aber

[1]) J. Regnauld, Compt. rend. **64**, p. 611, 1867*. — [2]) J. Regnauld, Compt. rend. **86**, p. 1457, 1878*; Beibl. **3**, p. 205*. — [3]) Vergleiche Raoult, Compt. rend. **68**, p. 643, 1869*. — [4]) Helmholtz, Berl. Monatsber. 1882, p. 825*. — [5]) Ueber diesen Begriff *siehe Helmholtz*, Berl. Monatsber. 1882, p. 9*.

$$\mathfrak{F} = (w + s) F_h = s(1 + h) F_h \quad \ldots \ldots \quad 1)$$

Löst sich beim Durchgange eines durch die elektromotorische Kraft E erzeugten Stromes in der Zeiteinheit im Element an der einen Elektrode die Salzmenge m, so ist E gleich der Stromesarbeit und auch gleich der Vermehrung des Vorrathes an freier Energie, also

$$E = m \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial s} = - m \left\{ (1 + h) F_h - h \frac{\partial}{\partial h} \left[(1 + h) F_h \right] \right. \quad \ldots \quad 2)$$

Aus dieser Gleichung folgt weiter:

$$\frac{\partial E}{\partial h} = mh \cdot \frac{\partial^2}{\partial h^2} \left[(1 + h) F_h \right] \quad \ldots \ldots \quad 3)$$

Letztere Gleichung lässt sich noch umändern. Zunächst ergiebt sich durch Differentiation der Gleichung 1), wenn sich bei constanter Salzmenge die Wassermenge ändert

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial w} = s \frac{\partial}{\partial h} \left[(1 + h) F_h \right] \frac{\partial h}{\partial w} = \frac{\partial}{\partial h} \left[(1 + h) F_h \right] \quad \ldots \quad 4)$$

Diesen Werth kann man als die Kraft bezeichnen, mit der das Wasser von der Lösung angezogen wird.

Ist p der Druck des Dampfes, v das Volumen der Masseneinheit desselben, so ist mit Vernachlässigung des kleinen Volumens der tropfbaren Flüssigkeit:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial w} = - \int_{h = \infty}^{h = h} p \, . \, dv \quad \ldots \ldots \quad 5)$$

Das Product dieses Werthes mit dw giebt die Arbeit bei Ueberführung der Wassermenge dw aus reinem Wasser zu der Salzlösung bei constanter Temperatur. Dieselbe zerfällt in drei Theile: 1) die zur Verdunstung der Wassermenge dw aus reinem Wasser erforderliche Arbeit $P.Vdw$, wo P und V die dem gesättigten Dampfe von reinem Wasser entsprechenden Werthe von p und v sind; 2) die Arbeit $dw \int_V^{v_h} p \, . \, dv$ bei der Ausdehnung des Dampfes für sich zu dem specifischen Volumen des über der Salzlösung stehenden Dampfes; 3) die Arbeit $- p_h v_h dw$ zur Compression desselben unter dem constanten Druck p_h. Hieraus folgt resp. nach partieller Integration:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial w} = - PV - \int_V^{v_h} p \, dv + p_h v_h = \int_P^{p} v \, dp = - \int_h^{\infty} v \frac{\partial p}{\partial h} \, dh$$

Führt man diesen Werth in Gleichung 3) ein, so wird

$$\frac{\partial E}{\partial h} = m h v \frac{\partial p}{\partial h} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 6)$$

Hierbei ist die Richtung des Stromes, welcher die aus dem in der zlösung enthaltenen Metall gebildete Elektrode auflöst, und die in derben Richtung wirkende elektromotorische Kraft als positiv genommen. Einheiten für die Messung von p, v, m und E müssen selbstverndlich die gleichen sein (z. B. im C.-G.-S.-System).

Ist die Kette so construirt, dass sich Salz an der einen Elektrode derben, wo die Verdünnung der Lösung h_0 ist, ausscheidet, an der ande-, wo die Verdünnung h_1 ist, aber auflöst, so wird die elektromotoche Kraft:

$$E_1 - E_0 = m \int_{h_0}^{h_1} h v \frac{\partial p}{\partial h} dh \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7)$$

Kann man annehmen, dass der gesättigte Wasserdampf bei niederen mperaturen sich wie ein vollkommenes Gas verhält, so ist bei der abluten Temperatur ϑ:

$$\frac{p v}{\vartheta} = \frac{P_0 V_0}{\Theta},$$

P_0 und V_0 die Werthe von p und v für Wasser bei der absoluten mperatur Θ sind. Dann wird

$$E_1 - E_0 = \frac{\vartheta m P_0 V_0}{\Theta} \int_{h_0}^{h_1} h \frac{\partial \log p}{\partial h} dh \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8)$$

Für eine Reihe von Salzlösungen von geringem Salzgehalt lässt sich 977
ch Wüllner

$$P - p = \frac{b}{p} P$$

tzen. So wird

$$E_1 - E_0 = \frac{\vartheta P_0 V_0}{\Theta} m b . \log \left(\frac{h_1 - b}{h_0 - b}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

Da bei geringer Concentration b gegen h verschwindet, so wird dann

$$E_1 - E_0 = \frac{\vartheta P_0 V_0}{\Theta} m b \log \frac{h_1}{h_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

Diese Formel ist zur Berechnung der elektromotorischen Kraft einer 978
nstanten Kette zu benutzen, welche aus zwei in verschieden concentrirte ösungen eines Salzes eingesenkte Platten von dem im Salz enthaltenen etall zusammengesetzt sind, und in welcher der Strom meist von der verinnteren zur concentrirteren Lösung fliesst (vgl. Thl. I, §. 665). In einer lchen Kette besteht der sichtbare chemische Process in der Lösung der nen Elektrode und Fällung des gelösten Metalles auf der anderen.

nur das Salz durch das Wasser oder umgekehrt letzteres durch ersteres von der Anode zur Kathode geführt wird[1]).

Ist der (eigentlich von h abhängige) Bruchtheil des Aequivalentes des Kations, welches in der Zeiteinheit durch die Stromeseinheit zur Kathode geführt wird, gleich n, so wird im Ganzen an der Anode die Lösung bei der Auflösung von 1 Aeq. desselben um $1 - n$ Aeq. bereichert. Darnach lässt sich $m = const\,(1 - n)$ setzen und es wird die elektromotorische Kraft

$$A = E_1 - E = const\,\frac{\vartheta P_0 V_0}{\Theta}\,(1 - n)\,log\left(\frac{h_1}{h_0}\right).$$

Die elektromotorische Kraft muss also proportional mit der absoluten Temperatur wachsen.

Kann man bei verschieden concentrirten Lösungen desselben Salzes n als constant annehmen, so muss bei constanter Temperatur

$$h = 1/A\,.\,log\,(h_1/h_0)$$

constant sein.

979 Um diese Formel zu prüfen, drückt Moser[2]) die Werthe $1 - n$ durch eine Interpolationsformel $1 - n = \alpha + \beta\,(\gamma + h)^{-1}$ aus, wo wie in §. 976 h die mit 1 g Salz verbundene Wassermenge ist, und vergleicht die beobachteten elektromotorischen Kräfte A mit den berechneten. Da erstere auf 0,01 D als Einheit bezogen sind, müssen die sich aus der Formel ergebenden Werthe mit dem Verhältniss der elektrostatischen, resp. elektrochemischen Einheit der elektromotorischen Kraft zu der von 0,01 der Daniell'schen Kette multiplicirt werden. Dann folgt z. B.:

Jodcadmium $\alpha = 0{,}878$ $\beta = 26{,}007$ $\gamma = 28{,}01$.

$h_0 = 100$ $h_1 =$	50	33,33	20	10	6,67	2,5
A beob. =	4,1	7;1	11,7	17,7	22,3	35,9
A ber. =	4,3	7,0	11,5	18,1	22,4	33,5

Zinksulfat $\alpha = 0{,}634$ $\beta = 1{,}470$ $\gamma = 7{,}616$.

$h_0 = 163$ $h_1 =$	34,625	10,889	4,994	2,963
A beob. =	10,7	18,9	25,1	31,9
A ber. =	10,8	19,4	25,6	30,0

Kupfersulfat $\alpha = 0{,}636$ $\beta = 0{,}822$ $\gamma = 2{,}49$.

$h_0 = 128{,}5$ $h_1 =$	4,208	6,352	8,496	17,07	34,22
A beob. =	27	25	21	16	10
A ber. =	27,3	23,8	21,3	15,6	10,4

---

[1]) Helmholtz, Wied. Ann. 3, p. 201, 1878*. — [2]) J. Moser, Wied. Ann. 14, p. 62, 1881*; siehe auch Wied. Ann. 8, p. 216, 1877*.

Auch auf die Verhältnisse einer aus Quecksilber mit darüber ge- 980
ichtetem fein gepulvertem Calomel, 5- bis 10 procentiger Zinkvitriol-
ung [63,736 g $ZnCl_2$, 0,881 g ZnO, 35,383 g H_2O[1])] und einer Zink-
ktrode bestehenden Kette hat Helmholtz[2]) die obigen Betrachtungen
gewendet. Die elektromotorische Kraft der Kette ist 1,043 Volts.
selbe liefert sehr constante Wirkungen; in Kreisen von grösserem
iderstande (10000 Q.-E.) ist noch nach Monaten keine Polarisation
chzuweisen, welche grösser wäre als $^1/_{1000000}\,D$; bei Temperatur-
höhungen um 1° C. steigt die Kraft nur um 0,0002 ihres Betrages.
ur bei stärkeren Strömen tritt Polarisation ein. Störungen durch mecha-
sche Erschütterungen in Folge der Veränderung der Grösse der Queck-
lberoberfläche verschwinden in derselben nach 5 bis 10 Minuten. — Der
rocess in der Kette ist Abscheidung von Quecksilber aus dem Calomel
nd Bildung von Zinkchlorid an der Zinkplatte. Der rein chemische
rocess ist also durch die thermische Gleichung

$$(Zn, Cl_2) - (Zn, Zn) - (Hg_2, Cl_2) + (Hg, Hg)$$

argestellt, wozu noch kommt, dass das neugebildete Chlorzink sich löst.
Die dadurch bewirkte Veränderung der elektromotorischen Kraft muss
n Folge der stärkeren Anziehung bei Anwendung verdünnterer Zink-
hloridlösungen grösser sein, wie sich auch bei Entgegenstellung zweier
Elemente mit verschieden concentrirten Lösungen nachweisen lässt.

Da bei grösseren Concentrationen von Zinkchlorid die von Wüll-
ner aufgestellte Formel für die Beziehung zwischen der Spannkraft des
Dampfes und der Concentration nicht genügt, ersetzt sie Helmholtz
durch die Formel:

$$p = c\left[\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{h}\right]\left[\frac{1}{\beta} - \frac{1}{h}\right],$$

wo $c = 16$, $h = 1{,}9559$, $\alpha = 0{,}24545$, $\beta = 0{,}53171$.

Wird dieser Werth in die Formel 8) §. 976 eingeführt, so ist

$$E_1 - E = \frac{\vartheta P_0 V_0}{\Theta}\, m \left\{\beta \log\left(\frac{h_1 - \beta}{h_0 - \beta}\right) - \alpha \log\left(\frac{h_1 + \alpha}{h_0 + \alpha}\right)\right\},$$

wo im C.-G.-S.-System $P_0 V_0 = 1{,}25985 \,.\, 10^9$, m (bezogen auf die durch
ein Ampère zersetzte Menge Chlorzink) gleich $71545 \,.\, 10^{-8}$ ist. Daraus
folgt die elektromotorische Kraft, welche der Concentrationsänderung ent-
spricht, im Verhältniss zu der des ganzen Elementes im Mittel bei 21° C.
gleich 0,11517, während sie sich nach den Beobachtungen gleich 0,11428
bis 0,11648 ergab.

Wurde die Kette auf 35,1 bis 36,1° erwärmt, so wurde die Kraft im
Mittel 0,11569. Die Kraft ändert sich also fast gar nicht mit der Tem-
peratur.

---

[1]) Die Lösung muss etwas basisch sein, damit sich am Zink kein Wasser-
stoff entwickelt. — [2]) Helmholtz, Berl. Monatsber. 1882, p. 825*.

981 Hieraus folgt noch ein anderes sehr beachtenswerthes Resultat. Differenzirt man die Gleichung 3) §. 976 nach ϑ, so wird

$$\frac{\partial^2 E}{dh\,d\vartheta} = mh \cdot \frac{\partial^2}{\partial h^2}\left[(1 + h)\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v}\right]$$

oder bei Multiplication dieser Gleichung mit ϑ und Subtraction von Gleichung 3), §. 976:

$$\frac{\partial}{\partial h}\left\{E - \vartheta\,\frac{\partial E}{\partial \vartheta}\right\} = mh\,\frac{\partial}{\partial h}\left[\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial w} - \vartheta\,\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \vartheta\,\partial w}\right].$$

$\mathfrak{F} - \vartheta\,\partial F/\partial\vartheta = U$ ist die gesammte, freie und gebundene Energie. Dann ist der Werth in der letzten Klammer $W = -\partial U/\partial w$ und $W\partial w$ das mechanische Aequivalent der der Salzlösung zuzuführenden Wärmemenge, um ihre Temperatur bei Zusatz der Wassermenge ∂w constant zu erhalten. So wird

$$\frac{\partial}{\partial h}\left\{E - \vartheta\,\frac{\partial E}{\partial v}\right\} = -\,mh\,\frac{\partial W}{\partial h}.$$

Ist nun, wie bei der Chlorzinkkette, nach den Versuchen nahezu $\partial^2 E/\partial h\,\partial\vartheta = 0$ und $\partial E/\partial h$ positiv, so muss $\partial W/\partial h$ negativ sein. Bei der Verdünnung der Chlorzinklösung muss Wärme entwickelt, bei der Concentrirung Wärme absorbirt werden. Die Chlorzinkkette kühlt sich also bei ihrer Schliessung ab; sie nimmt von der Umgebung Wärme auf, auf deren Kosten sie constant wirkt. Ihr Verhalten ist also ein ähnliches, wie das einer freiwillig verdunstenden Flüssigkeit.

982 Aehnliche Fortschiebungen des Salzes durch die Lösungen treten auch bei den sonstigen Ketten ein, bei denen ebenfalls Verschiedenheiten der Lösungen an beiden Elektroden stattfinden können. Die dabei geleistete Arbeit subtrahirt sich von der durch die chemischen Processe in der Kette gelieferten Energie. Sie lässt sich ebenso wie im vorigen Paragraphen berechnen.

983 Analoge Verhältnisse, wie in den Flüssigkeitsketten, gelten auch für die Gasketten, wenn sich die durch den Strom darin elektrolytisch abgeschiedenen Gase mit den an den Elektroden angehäuften Gasen verbinden und somit keine Polarisation auftritt.

In der Kette Platin mit Chlor und Platin mit Wasserstoff in verdünnter Salzsäure besteht der chemische Process wesentlich in der Bildung von Chlorwasserstoff unter Verzehrung der an den Platinplatten aufgehäuften Gase. Wird bei der Verbindung von 1 Aeq. Chlorgas und 1 Aeq. Wasserstoffgas zu Chlorwasserstoffsäure und Lösung derselben in Wasser die Wärmemenge W_{HCl} erzeugt, so müssen hierbei die Gase auf die Dichtigkeit comprimirt werden, welche sie in der Lösung besitzen. Sind die Gase durch die Berührung mit dem Platin schon verdichtet und werden dabei für ein Aequivalent die Wärmemengen W_{Cl} und W_{H} erzeugt, so bedarf es bei Verbindung derselben nicht mehr

auf diese Verdichtung verwendeten Arbeit; zugleich werden aber die
e von dem Platin mit einer bestimmten Kraft festgehalten; sie haben,
em sie sich an das Platin anlagerten, eine gewisse lebendige Kraft
Bewegung zu dem Platin hin verloren, welche der Wärmemenge w_{Cl}
l w_H entsprechen möge. Wollen wir sie von dem Platin trennen, so
ssen wir eine diesen Wärmemengen äquivalente Arbeit verwenden.
nn ist noch die Trennungswärme der bei der Verbindung mit den
ktrolytischen Gasen sich in Atome zerlegenden Molecüle der Gase auf
n Elektroden zu beachten. Diese Wärmemenge bezeichnen wir mit
$w_{(Cl, Cl)}$ und $w_{(H, H)}$.

Der gesammte Wärmeprocess in der Kette bei Zersetzung von 1 Aeq. alorwasserstoffsäure, resp. Lösung von 1 Aeq. Chlor und Wasserstoff n den Elektroden ist mithin:

$$W = W_{HCl} + W_{Cl} + W_H - (w_{Cl} + w_H) - \tfrac{1}{2}(w_{(Cl, Cl)} + w_{(H H)})$$

nd die elektromotorische Kraft

$$E = E_d \frac{W}{W_d}.$$

Ferner sind hierbei noch die Concentrationsänderungen der Salzäure durch den Strom in der Kette zu berücksichtigen, die indess meist lie elektromotorische Kraft nur wenig beeinflussen.

Aehnliche Betrachtungen lassen sich bei anderen Gasketten anstelen. — Sind hierbei die Gase, z. B. das Sauerstoffgas, event. in einen activen Zustand übergeführt, in welchem sie bei der Verbindung mit einander mehr Wärme entwickelen, als im gewöhnlichen Zustande, so ist auch noch der Unterschied dieser letzteren Wärmeentwickelungen für 1 Aeq. der gebildeten Verbindung zu der Wärme W hinzu zu addiren.

Abweichend von den bisher mitgetheilten Resultaten hat F. Braun [1]) 984
nachzuweisen gesucht, dass bei einer Reihe von Ketten, in denen zwischen den Elektroden nur ein Austausch resp. eine Ausscheidung von äquivalenten Mengen des Stoffes der Elektroden und der Ionen stattfindet, doch die elektromotorische Kraft nicht immer dem Wärmeäquivalent der dabei auftretenden chemischen Processe entspricht, sondern dass oft nur ein Theil der chemischen Energie der Verbindung sich in Stromarbeit umsetzt.

Es würde dies etwa ein Analogon dafür sein, dass nach dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie auch nur ein Theil der jeweilen durch eine Wärmequelle erzeugten Wärme sich in mechanische Arbeit umsetzt, der Rest aber ohne eine solche Leistung von der Wärmequelle zu einem kälteren Körper übergeht.

Eine Reihe von Versuchen schien diese Annahme zu bestätigen. Die Ketten wurden dabei meist aus einem kleinen Becherglase gebildet, in welchem ein kleines, unten mit einer frischen Blase (falls die-

---

1) F. Braun, Wied. Ann. 5, p. 182, 1878, 16, p. 561, 1882.

selbe nicht durch die Lösungen angegriffen wurde, z. B. bei Platin- und Goldsalzen) geschlossenes Reagirglas hing. Das Becherglas und das Reagirglas enthielten die Flüssigkeiten und die Elektroden. Gaben die Flüssigkeiten unter einander Niederschläge, so wurden sie durch capillare Heber mit geeigneten Flüssigkeiten verbunden. Die Lösungen ($^1/_1$) enthalten chemisch reine Substanzen und keine freie Säure und zwar je ein Aequivalent (z. B. 31,8 g Kupfer) in 1 l Lösung. Andere Lösungen ($^1/_{10}$) sind auf das 10fache verdünnt. Die 30 bis 250 qcm grossen Elektroden sind, ausser bei Eisen, aus chemisch reinen Metallen geformt und nicht amalgamirt. Eine elektromotorische Veränderung derselben nach längerem Eintauchen wurde nicht bemerkt, ebenso wenig (wie bekannt) ein Einfluss absorbirter Luft. Die elektromotorischen Kräfte wurden einmal mittelst des Thomson'schen Elektrometers, sodann auch galvanometrisch durch Verbindung der Ketten mit einem Normalelement (einem Daniell) in gleicher und entgegengesetzter Richtung bei sehr schwachen Intensitäten bestimmt; bei polarisirbaren Elementen war die Kraft des Normalelementes kleiner als die des untersuchten; zuweilen wurden nur erste Ausschläge der Galvanometernadel beobachtet.

So wurden die in den folgenden Tabellen aufgeführten Werthe erhalten. In denselben sind die Combinationen in der Weise aufgeführt, dass der Strom durch die Elektrolyte in der Reihenfolge ihrer Aufzählung (von links nach rechts) fliesst. Die Werthe in Klammern sind aus den ersten Ausschlägen abgeleitet.

I. Schwefelsaure Salze.

	Elektromotorische Kraft		
	beobachtet		berechnet
	Elektrom.	Galvanom.	
$Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$	—	98,9	+ 100
„ Zn amalg.	—	100,0	100
$Cd \mid CdSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$	67,4	68,5	+ 67,0
„ Cd amalg.	—	65,8	—
„ Cd amalg.	—	67,1	—
$CdSO_4$ ($^1/_{10}$) $\mid CuSO_4$	70,0	—	—
$CdSO_4$ ($^1/_{10}$) $\mid CuSO_4$ ($^1/_{10}$)	67,3	—	—
$Zn \mid ZnSO_4 \mid CdSO_4 \mid Cd$	—	30,7	+ 33,0
„ Zn amalg.	—	32,8	—
„ Cd und Zn amalg.	—	32,8 (33,5)	—

[redacted]

	Elektromotorische Kraft		
	beobachtet		berechnet
	Elektrom.	Multipl.	
$Ig SO_4$ | $Cu SO_4$ | Cu	160,7	(154,8)	+ 248
ngere Zeit eingetaucht	173,8	161,2	—
$'_4$ (1/10) | $Cu SO_4$	157 (154,2)	—	—
$'_4$ (1/10) | $Cu SO_4$ (1/10)	158,5	—	—
$Ig SO_4$ | $Cd SO_4$ | Cd	92,9 (89,3)	82,2 bis 88,1	+ 181
$'_4$ (1/10) | $Cd SO_4$ (1/10)	73 bis 86	—	—
$1 SO_4$ | $Fe SO_4$ | Fe	9,3	6,1 bis 13,5	— 7,2
(1/10) | $Fe SO_4$ (1/10)	12,3	—	—
$1 SO_4$ | HNO_3 | $Fe SO_4$ | Fe[1]) . .	11,9	—	—
(1/1) | $Cd SO_4$ verd. | $Fe SO_4$ . .	6,5	(6,7)	—
$n SO_4$ | $Fe SO_4$ | Fe[2])	36,5	38 bis 41 (41,8)	+ 26
| H_2SO_4 | $Fe SO_4$	—	40,5	—
SO_4 | H_2SO_4 | $Cu SO_4$ | Cu . . .	—	58,6	74,4
$n SO_4$ | H_2SO_4 | Ag_2SO_4 | Ag[3]) .	135,7	135,3	171,2
(1/10) | Ag_2SO_4[3])	137,2	—	—
$1 SO_4$ | H_2SO_4 | Ag_2SO_4 | Ag[3]) .	103,4	103,6	138,2
$n SO_4$ | H_2SO_4 | Ag_2SO_4 | Ag[3]) .	36,4	36,1	71,2
| Ag_2SO_4[3])	33,6	—	—

II. Salpetersaure Salze.

$n(NO_3)_2$ | $Cu(NO_3)_2$ | Cu	—	89,8 (88,6)	100,4
$)_3)_2$ (1/10) | $Cu(NO_3)_2$ (1/10)	86,4	—	—
$1(NO_3)_2$ | $Cu(NO_3)_2$ | Cu	—	65,8 (65,1)	67,2
$n(NO_3)_2$ | $Cd(NO_3)_2$ | Cd	—	24,0 (24,0)	33,2
$Ig(NO_3)_2$ | $Zn(NO_3)_2$ | Zn	—	(52,6 bis 54,5)	148
$Ig(NO_3)_2$ | $Cd(NO_3)_2$ | Cd	—	80,7 bis 77	181
$Ig(NO_3)_2$ | $Cu(NO_3)_2$ | Cu	—	(135 bis 147)	248
$n(NO_3)_2$ | $AgNO_3$ | Ag[4])	—	130 bis 133 (127,1)	171,6
$n(NO_3)_2$ | $AgNO_3$ | Ag[5])	120,7	—	—

$Fe SO_4$ frisch umkrystallisirt, galvanometrisch mit Zn \| Cd-Element ver-
. — [2]) Desgleichen. — [3]) Ag_2SO_4 gesättigte Lösung (ca. 1 1/2 Proc.). —
$NO_3)_2$-Lösung durch Auflösen von $ZnCO_3$ in HNO_3 bereitet. — [5]) $Zn(NO_3)_2$-
; aus krystallisirtem Salz.

$Zn(NO_3)_2$ | HNO_3 | $AgNO_3$ . . . . . .
$Zn(NO_3)_2$ (1/10) | $AgNO_3$ (1/10) . . . . .
Cd | $Cd(NO_3)_2$ | $AgNO_3$ | Ag . . . . .
$Cd(NO_3)_2$ (1/10) | $AgNO_3$ (1/10) . . . . .
Cu | $Cu(NO_3)_2$ | $AgNO_3$ | Ag . . . . .
| $AgNO_3$ (1/5) | . . . .
| $AgNO_3$ (1/10) | . . . .
Pb | $Pb(NO_3)_2$ | $AgNO_3$ | Ag . . . . .
$Pb(NO_3)_2$ | HNO_3 | $AgNO_3$ . . . . . .
$Pb(NO_3)_2$ (1/10) | $AgNO_3$ (1/10) . . . . .

III. Essigsaur

Zn | Zn Ac | Cu Ac | Cu . . . .
Zn amalg. . . . .
Cd | Cd Ac | Cu Ac | Cu [1] . . . .
Zn | Zn Ac | Cd Ac | Cd . . . .
Mg | Mg Ac | Zn Ac | Zn [2] . . . .
| Cd Ac | Cd . . . .
| Cu Ac | Cu . . . .
Zn | Zn Ac | Pb Ac | Pb . . . .
Zn | Zn Ac | HNO_3 | Pb Ac | Pb . . . .
Zn Ac (1/10) | Pb Ac . . . .
Zn Ac (1/10) | Pb Ac (1/10) . . . .
Cd | Cd Ac | Pb Ac | Pb . . . .
Cd | Cd Ac | HNO_3 | Pb Ac | Pb . . . .
Cd Ac (1/10) | Pb Ac (1/10) . . . .
Pb | Pb Ac | Cu Ac | Cu . . . .
Pb | Pb Ac | HNO_3 | Cu Ac | Cu . . . .
Pb Ac (1/10) | Cu Ac (1/10) . . . .

[1]) Cd Ac $=$ $Cd(NO_3)_2$ gesetzt. — [2]) Mg

IV. Chlormetalle.

	Elektromotorische Kraft		
	beobachtet		berechnet
	Elektrom.	Multipl.	
$Zn Cl_2$ | $Cu Cl_2$ | Cu [1]	—	96,6 (97,2)	100,6
amalg.	—	98,7 (99,1)	—
nicht amalg.[2]	—	(90,7 bis 93,2)	—
nicht amalg.[3]	—	91,7	—
nicht amalg.[4]	—	94,5	—
| $Cd Cl_2$ | $Cu Cl_2$ | Cu	—	(69,5)	67,2
nicht amalg.	—	69,4 bis 69,8	—
amalgamirt	—	68,4 (67,3)	—
| $Zn Cl_2$ | $Cd Cl_2$ | Cd	—	26,0	33,4
amalg.	—	27,1	—
auch amalg.	—	30,1	—
| $Mg Cl_2$ | $Zn Cl_2$ | Zn [5]	—	(54 bis 57)	148
| $Mg Cl_2$ | $Cd Cl_2$ | Cd [5]	—	82,8	181,4
| $Mg Cl_2$ | $Cu Cl_2$ | Cu [5]	—	152,9	248

V. Jod- und Brommetalle.

| $Zn Br_2$ | $Cu Br_2$ | Cu [6]	—	103,0 bis 108,1	100,4
| $Zn Br_2$ | $Cd Br_2$ | Cd	—	23,2 (23,0)	33,2
| $Zn J_2$ | $Cd J_2$ | Cd	—	23,8 (23,5)	33,2

VI. Combination mit Silbersalzen.

| $Zn SO_4$ | HNO_3 | $AgNO_3$ | Ag [7] .	139,3	137,5 bis 139,1	171,6
| $Cd SO_4$ | HNO_3 | $AgNO_3$ | Ag . .	108,6	108,6	138,4
SO_4 (1/10) | $AgNO_3$ (1/10)	104,6	—	
| $Cu SO_4$ | HNO_3 | $AgNO_3$ | Ag . .	41,9	38,5 bis 41,1	71,2

[1]) Das Kupfer überzieht sich rasch mit einer Schicht von Kupferchlo-
r. — [2]) Kupfer stets frisch eingetaucht. — [3]) Kupfer zwei Minuten lang in
sung. — [4]) Zink frisch geputzt. — [5]) Mg stets frisch eingetaucht. — [6]) Cu
gere Zeit in Lösung gestanden. — [7]) Berechnet: $Zn(NO_3)_2$ — $2(AgNO_3)$.

$CuSO_4$ (1/10) | $AgNO_3$ (1/10)	
Fe | $FeSO_4$ | HNO_3 | $AgNO_3$ | Ag . .	
$FeSO_4$ (1/10) | $AgNO_3$ (1/10)[1]	
Pb | PbAc (1/10) | $AgNO_3$ (1/10)[2] . . .	
Ag | $AgNO_3$ | HNO_3 | $AuCl_3$ | Au[3] . .	
$AgNO_3$ (1/10) | HNO_3 | $AuCl_3$	20,
Zn | $ZnSO_4$ | H_2SO_4 | HNO_3 | $AgNO_3$ | Ag[4]	

VII. Combinationen r

Zn | $ZnSO_4$ | HNO_3 | PbAc | Pb[5] . .	
| HNO_3 | PbAc (1/10) . . .	
$ZnSO_4$ (1/10) | HNO_3 | PbAc (1/10) . . .	
Pb | PbAc | HNO_3 | $CuSO_4$ | Cu[6] . .	
PbAc (1/10) | HNO_3 | $CuSO_4$	
Cd | $CdSO_4$ | HNO_3 | PbAc | Pb[7] . .	
Fe | $FeSO_4$ | HNO_3 | PbAc | Pb[8] . . .	

VIII. Combinationen mi

	Elektrom	
	beobacl	
	Elektrom.	
Zn | $ZnCl_2$ | HCl | PtCl | Pt	150,3	1
Zn | $ZnSO_4$ | H_2SO_4 | $PtCl_4$ | Pt	—	

[1]) Ber.: $Fe(NO_3)_2$ — 2 $AgNO_3$; Fe(N O_3
$Pb(NO_3)_2$ — 2 $AgNO_3$. — [3]) Berechnet: 2(
— 2/3 ($AuCl_3$). — [4]) Ber.: $ZnSO_4$ — 2 AgN O
[6]) Je nachdem man rechnet: PbAc — C
— $CuSO_4$ = 24. — [7]) Ber.: $Cd(NO_3)_2$ — Pb
(Fe, O, N_2O_5, aq) = (Fe, Cl_2, aq) gesetzt. —
+ (H_2, Cl_2, aq) — 1/2 ($PtCl_4$).

	Elektromotorische Kraft			Wärmetönung des negativen Pols
	beobachtet		berechnet	
	Elektrom.	Multipl.		
1/10) | $PtCl_4$ (1/10) .	123 bis 130	—	—	—
l_2 | HCl | $PtCl_4$ | Pt	127,5	105,4 bis 112,4	108	($CdCl_2$) = 192,6
)$_4$ | H_2SO_4 | $PtCl_4$ | Pt	—	111,3	114,8 [1])	($CdSO_4$) = 179
1/10) | $PtCl_4$ (1/10) .	108,7	—	—	—
O_4 | $PtCl_4$ | Pt . .	—	40,3	40,8 [2])	($CuCl_2$) = 125,4
1/10) | $PtCl_4$ (1/10) .	41,8	—	—	—
: | HNO_3 | $PtCl_4$ | Pt	—	92,0 bis 93,7	71,8 [3])	(PbN_2O_6) = 136
O_3 | HNO_3 | $PtCl_4$ | Pt	—	(7,3 bis 14)	— 30,6 [4])	($Ag_2N_2O_6$) = 33,6
$_4$ | H_2SO_4 | $PtCl_4$ | Pt	—	98,0	122,2 [5])	($FeSO_4$) = 186,4
$_4$ (1/6) | $PtCl_4$ | Pt .	2,9	—	—	—

IX. Combinationen mit Goldchlorid.

	Elektromotorische Kraft		
	beobachtet		berechnet
	Elektrom.	Multipl.	
l_2 | HCl | $AuCl_3$ | Au			
ncentr.	158,3	152,2	—
›rmale Lösung	171,4	163,7	—
›rmale Lösung, 1/6 verd. . . .	173,4	166,1	183,6

›r.: ($CdSO_4$) — (H_2O) + 2 (H, Cl, aq) — 1/2 ($PtCl_4$). — [2]) Ber.: (Cu,
- 1/2 (Pt, Cl_4, aq). — [3]) Berechnet: $Pb(NO_3)_2$ — (H_2O) + 2 (H, Cl, aq)
Cl_4). — [4]) Ber.: 2 ($AgNO_3$) + (H_2, Cl_2, aq) — (H_2O) — 2/3 ($AuCl_3$). —
$FeSO_4$) — *(H_2O) + 2 (HCl aq)* — 1/2 ($PtCl_4$).

	Elektromotorische Kraft		
	beobachtet		berechnet
	Elektrom.	Multipl.	
Zn | $ZnSO_4$ (1/10) | $AuCl_3$ | Au[1])	148,4 bis 157,1	—	—
Cd | $CdCl_2$ | HCl | $AuCl_3$ | Au	143,3	133,5 (135,1)	150,2
Cd | $CdSO_4$ | $AuCl_3$ | Au[2])	132,3	—	—
Pt | $PtCl_4$ | $AuCl_3$ | Au	13,5 bis 16,4	20,7	42,2

Als Grundlage für die Berechnung der elektromotorischen Kräfte dienen die folgenden Wärmetönungen, welche auf die je 2 g Wasserstoff äquivalenten Mengen der Substanzen bezogen und in halben Kilogrammcalorien angegeben sind.

Magnesium.

(Mg, Cl_2, aq) 374,0
($MgCl_2$, aq) 72,0
(Mg, O, H_2O) 300,0
(Mg, O, N_2O_5 aq) 353,0
(Mg, O, SO_3 aq) 360,0

Zink.

(Zn, O) 170,8
(Zn, Cl_2, aq) 226,0
(Zn, O, SO_3 aq) 212,0
(Zn, O, N_2O_5 aq) 205,2
(Zn, O, Ac_2 aq) 202,0
($ZnSO_4 . 7 H_2O$, aq) . . . . . —8,6

Cadmium.

(Cd, Cl_2, aq) 192,6
($CdCl_2$, aq) 6,0
(Cd, O, SO_3 aq) 179,0
(Cd, O, N_2O_5 aq) 172,0
(Cd, O, Ac_2 aq) 172,0
($CdSO_4 . 8/3 H_2O$, aq) . . . 5,0

Eisen.

(Fe, Cl_2) 164,0
(Fe, Cl_2, aq 199,8
(Fe, O, SO_3 aq) 186,4

Kupfer.

(Cu_2, Cl_2) 131,6
(Cu_2, Br_2) 100,0
(Cu, O) 74,2
(Cu, Cl_2, aq) 125,4
(Cu, Br_2, aq) 81,6
(Cu, O, SO_3 aq) 112,0
(Cu, O, N_2O_5 aq) 104,8
(Cu, O, Ac_2 aq) 100,6
($CuSO_4 . 5 H_2O$, aq) . . . . . —5,4

Blei.

(Pb, O) 100,6
(Pb, O, N_2O_5 aq) 136,0
(Pb, O, Ac_2 aq) 131,6
(Pb, O, SO_3 aq) 147,6
(Pb, Cl_2, aq) 152,0

[1]) Gefäss und Capillarröhre mit verdünnter $ZnSO_4$-Lösung dazwischen. — [2]) Getrennt durch Capillarröhre.

$=Cl_2)$	165,6
$Ac.3H_2O, aq)$	—12,3

Silber.

$-_2, O)$	11,8
$_2, O, N_2O_5\ aq)$	33,6
$_2, O, SO_3\ aq)$	40,8
$_2, Cl_2)$	116,6

Gold.

(Au, Cl_3)	30,4
$(Au, Cl_3, HCl\ aq)$	42,4

Platin.

$^1/_2(Pt, Cl_4, HCl\ aq)$	84,6

Andere thermochemische Zahlen.

(H_2, O)	136,8
(SO_3, aq)	78,2
(SH_2O_4, aq)	35,6
(N_2O_5, H_2O)	21,2
$(N_2H_2O_6, 640\ aq)$	30,4
(H_2, Cl_2)	88,0
(H_2, Cl_2, aq)	157,2
$(C_2H_4O_2, aq)$	0,3

Bei den Ketten, in denen nur Salze mit einer und derselben Säure rkommen, ist die elektromotorische Kraft direct aus der Differenz der rbindungswärmen der Salze berechnet, so ist z. B.:

$$| ZnSO_4 | CuSO_4 | Cu = (Zn, O, SO_3, aq) - (Cu, O, SO_3, aq) = 212 - 112 = 100$$

$$| Cd(NO_3)_2 | Cu(NO_3)_2 | Cu = (Cd, O, [N_2O_5]_2, aq) - (Cu, O, N_2O_5, aq) = 172 - 104{,}8 = 67{,}2$$

setzt u. s. f.

Sind Säuren zwischen die Salze geschaltet, so ist die Rechnung von 985
aun z. B. die folgende. Die Combination

$$Au \mid \underset{aq_1}{Au_{2/3}, Cl_2} \mid \underset{aq_2}{H_2, Cl_2} \mid \underset{aq_3}{H_2, O, N_2O_5} \mid \underset{aq_4}{Ag_2, O, N_2O_5} \mid Ag$$

welcher die Werthe aq_1 ... die Mengen des mit den Substanzen verndenen Wassers anzeigen, und die Formeln mit den betreffenden Comnten zugleich die Wärmetönungen bezeichnen, wird nach dem Durchnge der Elektricitätsmenge Eins zu

$$Au\, Au_{2/3} \mid \underset{aq_1}{Cl_2, H_2} \mid \underset{aq_2}{Cl_2, H_2} \mid \underset{aq_3}{O, N_2O_5, Ag_2} \mid \underset{aq_4}{O, N_2O_5, Ag_2} \mid$$

Die Differenz der Wärmetönungen, welche der elektromotorischen aft entspricht, ist

$$W = -\underset{aq_1}{(Au_{2/3}, Cl_2)} + \underset{aq_2}{(Cl_2, H_2)} + \underset{aq_3}{(H_2O, N_2O_5)} - \underset{aq_4}{(O, N_2O_5, Ag_2)}.$$

Indem nun Braun nach bekannten Principien der Thermochemie

$$(H_2, O, N_2O_5, aq) = (H_2, O) + (N_2O_5, aq)$$

d

$$(Ag_2, O, N_2O_5, aq) = (Ag_2, O, N_2O_5\ aq) + (N_2O_5, aq)$$

setzt, so wird

$$W = -\,{}^2/_3\,(Au, Cl_3, aq) + (H_2O) - 2\,(H, Cl,\ aq) - (Ag_2O, N_2O_5, aq).$$

986 Nach dieser Art der Berechnung zeigen die Ketten aus Zink, Kupfer, Cadmium in den Lösungen ihrer Sulfate und Acetate, möge dasselbe Metall (Cadmium) als positive oder negative Elektrode dienen, eine gute Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den aus den von Braun angenommenen thermochemischen Processen berechneten elektromotorischen Kräften. Dagegen haben schon Ketten aus jenen Metallen in ihren Sulfaten und Silber in Silbersulfatlösung, wobei das Silber als elektropositives Element dient, eine um 34,4 bis 37,6 kleinere elektromotorische Kraft als der Berechnung entspricht[1]). Ebenso sind die berechneten Kräfte obiger Metalle in ihren Acetaten in Combination mit Blei in Bleiacetatlösung um etwa 20 kleiner als nach der Berechnung.

Auch in den Lösungen der salpetersauren Salze bleibt die beobachtete elektromotorische Kraft um etwa 10 zurück, wenn Zink als elektropositives Metall mit Kupfer oder Cadmium combinirt wird, sie ist normal, wenn letztere beiden Metalle zusammen eineKette bilden, sie bleibt um etwa 30,36 zurück, wenn Silber dabei mit Kupfer und Cadmium, um etwa 45 im Mittel, wenn es mit Zink, um etwa 17 bis 20, wenn es mit Blei oder Cadmium als positivem Metall combinirt wird. Das Blei selbst im Acetat mit Cadmium als positivem Metall combinirt, giebt eine um circa 19 zu kleine, mit Kupfer als negativem Metall combinirt eine um 14 zu grosse elektromotorische Kraft. Die Combinationen der Metalle Zink, Kupfer, Cadmium in ihren Chloriden, Bromiden und Jodiden geben normale Zahlen, ausser wenn Cadmium als positives Metall dem Zink gegenüber gestellt ist, wo die beobachteten Zahlen um etwa 8 und 10 zu klein erscheinen. Sehr bedeutend bleiben die beobachteten Werthe unter den berechneten (um 90 bis 100) in allen Fällen, wo Magnesium als positives Metall verwendet wird.

987 Aehnliche Resultate ergeben sich bei Zwischenschaltung einer Säure zwischen die die entsprechenden Metallelektroden enthaltenden Lösungen.

In gewissen Fällen ist sogar die elektromotorische Kraft der Ketten grösser als die Berechnung ergiebt, wie schon bei der Kette Pb Ac | Cu Ac

---

[1]) Dasselbe Resultat hat auch Alder Wright (Phil. Mag. [5] 14, p. 188, 1882*; Beibl. 6, p. 949*) erhalten; die beobachteten elektromotorischen Kräfte der Ketten aus amalgamirtem Zink, Cadmium oder Kupfer und Silber in ihren Sulfaten (1 Mol. auf 2360 Mol. Wasser) waren statt der berechneten 1,890, 1,524, 0,784 nur 1,532, 1,172, 0,420 Volts, also um etwa 0,35 Volts zu klein. Bei Vermehrung der Stromesdichtigkeit an der Silberelektrode wird die Verminderung der elektromotorischen Kraft grösser, was schon auf secundäre Processe hindeutet.

nt ist, und ferner bei den Combinationen von: $CdSO_4$ | $FeSO_4$; $)_4$ | $FeSO_4$; $PbAc$ | $CuSO_4$; $CdCl_2$ | $CuCl_2$; $ZnBr_2$ | $CuBr_2$; $)_3$|$AuCl_3$; $ZnCl_2$|$PtCl_4$; $CdCl_2$|$PtCl_4$; $PbAc$|$PtCl_4$; $AgNO_3$|$PtCl_4$. tige Ketten müssten sich, während sie einen Strom liefern, ab-ı.

omit schliesst Braun, dass in vielen Fällen nicht die ganze Ener-r einzelnen an den Elektroden sich abspielenden Processe in Stromes- übergehe und berechnet die letztere, indem er sie gleich $xq_1 - yq_2$ wo x und y echte Brüche, q_1 und q_2 die den Processen an den oden entsprechenden Wärmetönungen sind.

)a nur die Gleichungen $q_1 - q_2 = A$, $xq_1 - yq_2 = B$ gegeben n denen q_1, q_2, A, B bekannte Grössen sind, so lassen sich x und t getrennt von einander bestimmen. Für verschiedene Werthe von ben sich für eine Reihe von Combinationen die in folgender Ta-angeführten Werthe x und ebenso die nach Braun's Annahme omenergie verwandelten Wärmemengen xq_1 und yq_2:

Ag_2SO_4 y	$ZnSO_4$ x	$FeSO_4$ x	$CdSO_4$ x	$CuSO_4$ x
1	0,83	0,814	0,809	0,68
0,5	0,73	0,705	0,696	0,49
0	0,64	0,596	0,581	0,32

$Ag_2N_2O_6$ y	PbN_2O_6 x	ZnN_2O_6 x	CdN_2O_6 x	CuN_2O_6 x
1	0,875	0,78	0,777	0,702
0,5	0,752	0,70	0,684	0,542
0	0,628	0,62	0,581	0,382

Ag_2SO_4 $(q_2 = 40,8)$		$ZnSO_4$ $(q_1 = 212)$	$FeSO_4$ $(q_1 = 186,4)$	$CdSO_4$ $(q_1 = 179)$	$CuSO_4$ $(q_1 = 112)$
y	$y \cdot q_2$	$x \cdot q_1$	$x \cdot q_1$	$x \cdot q$	$x \cdot q_1$
	40,8	176	151,8	144,8	76
,5	20,4	156	131,4	124,4	56
	0	136	111	104	36

988 Aehnliche Versuche an Ketten mit festen, sehr schwerlöslichen Salzen haben Braun eine Reihe von Resultaten gegeben, von denen wir direct zunächst nur die folgenden Schlussfolgerungen erwähnen.

I. Arbeitsfähigkeit und Nutzeffect der Chlormetalle.

	Wärmetönung q	Arbeitsfähigkeit $a = x \cdot q$	Nutzeffect x
(Zn, Cl_2, aq)	225,6	195,0	0,86
(Cd, Cl_2, aq)	186,5	159,4	0,83
(Ag_2, Cl_2)	117,5	97,0	0,83
(Cu, Cl_2, aq)	125,4	99,2	0,79
(Fe, Cl_2, aq)	199,9	150,8	0,75
$^2/_3\,(Au, Cl_3, HCl\,aq)$	42,4	24,0	0,57
(Hg_2, Cl_2)	165,2	94,0	0,57
$^1/_2\,(Pt, Cl_4, HCl\,aq)$	84,6	41,4	0,49

II. Arbeitsfähigkeit und Nutzeffect der Brommetalle.

	Wärmetönung		Arbeitsfähigkeit	Nutzeffect	
	Br fl.	Br gasf.[1]		Br fl.	Br gasf.
(Zn, Br_2, aq)	181,9	197,9	167	0,92	0,84
(Cd, Br_2, aq)	148,8	164,8	138	0,91	0,84
(Ag_2, Br_2)	90,8	106,8	85	0,94	0,79
(Pb, Br_2)	128,9	144,9	118	0,91	0,79
(Cu, Br_2, aq)	81,6	97,6	63	0,77	0,64
(Hg_2, Br_2)	136,6	152,6	63	0,46	0,41

[1] Die Differenz der Verbindungswärmen mit flüssigem und gasförmigem Brom resp. festem und gasförmigem Jod ist entlehnt Berthelot, Essai de mécanique chimique, 1, p. 379, Paris 1879.

[redacted]

III. Arbeitsfähigkeit und Nutzeffect der Jodmetalle.

	Wärmetönung		Arbeitsfähigkeit	Nutzeffect	
	J fest	J gasf.		J fest	J gasf.
(Zn, J_2, aq)	121,1	142,7	118,0	0,97	0,83
(Cd, J_2, aq)	87,9	109,5	92,5	1,05	0,84
			95,0	1,08	0,86
(Ag_2, J_2)	55,2	76,8	60,0	1,09	0,78
(Hg_2, J_2)	96,9	118,5	48,0	0,50	0,41

Die Reihenfolge der Arbeitsfähigkeiten wäre also der der Wärmetönungen nicht gleich. Daraus folgt z. B. für folgende Ketten die elektromotorische Kraft:

	Beob.	Berechnet nach W. Thomson	Differenz
Zn | $ZnCl_2$ | Hg_2Cl_2 | Hg	101,0	60,4	+ 41,4
Zn | $ZnBr_2$ | Hg_2Br_2 | Hg	104,0	45,3	+ 58,7
Zn | ZnJ_2 | Hg_2J_2 | Hg	70,0	24,2	+ 45,8
Cd | $CdCl_2$ | Hg_2Cl_2 | Hg	65,4	21,3	+ 44,1
Cd | $CdBr_2$ | Hg_2Br_2 | Hg	75,0	12,2	+ 62,8
Cd | CdJ_2 | Hg_2J_2 | Hg	44,5	− 9,0	+ 53,5
Cu | $CuBr_2$ | Hg_2Br_2 | Hg	0	−55,0	+ 55,0

Nach allen diesen Versuchen ergeben sich die Arbeitsfähigkeiten in den Ketten in halben Calorien:

Schematische Uebersicht der Arbeitsfähigkeiten in halben Calorien.

Cl_2	Br_2	SO_4	N_2O_6	Ac_2	J_2
Zn 195	Zn 167	Zn 176 bis 130	Zn 160 bis 127	wahr-	Zn 118
Cd 159	Cd 138	Cd 143 bis 104	Cd 133 bis 100	schein-	Cd 94
Fe 151	Pb 118	Fe 136 bis 95	Pb 119 bis 85	lich	Ag_2 60
Cu 99	Ag_2 85	Cu 76 bis 36	Cu 74 bis 40	sehr	Hg_2 48
Ag_2 97	Cu 63			nahe	
Hg_2 94	Hg_2 63			gleich	
$^1/_2$ Pt 41				den Ni-	
$^2/_3$ Au 24				traten	

989 Vor der Annahme dieser von Braun aufgestellten Ansichten ist erst genauer zu untersuchen, ob auch wirklich die von ihm der Rechnung zu Grunde gelegten chemischen Processe allein die Stromenergie liefern.

Dabei ist wieder zunächst zu beachten (vergl. §. 958), dass bei der Verbindung der Elemente mit anderen Stoffen die Molecüle derselben in Atome zerfallen müssen, wodurch eine gewisse Wärmemenge absorbirt wird. Bei der Bildung von $CuSO_4 + y\,aq$ ist also der thermische Process nicht auf $(Cu, O, SO_3 + y\,aq)$ beschränkt, sondern es subtrahirt sich davon $^1/_2\,(Cu, Cu) + {}^1/_2\,(O, O)$. Ebenso ist bei der Bildung von $ZnSO_4 + x\,aq$ der thermische Process $(Zn, O, SO_3, x\,aq) - {}^1/_2\,(Zn, Zn) - {}^1/_2\,(O, O)$. Die Differenz beider Werthe ist

$$(Zn, O, SO_3, x\,aq) - (Cu, O, SO_3, y\,aq) + {}^1/_2\,(Cu, Cu) - {}^1/_2\,(Zn, Zn).$$

Es ist nun fraglich, ob, wenn in der entsprechenden Kette Kupfer ausgeschieden und Zink gelöst wird, die Vereinigung zweier Kupferatome und die Trennung zweier Zinkatome als elektrisch verwerthbare Arbeit zu berechnen ist oder nicht. Die hohe elektromotorische Kraft einer mit Sauerstoff und Wasserstoff oder mit ganz frisch abgeschiedenem Chlor polarisirten Kette, wobei doch die Gase (Wasserstoff) fast ausschliesslich im gewöhnlichen Zustande entweichen (s. w. u.), spricht für die erstere Alternative, sofern sie nicht nur der Verdichtung der Gase auf den Elektroden zuzuschreiben ist.

Wirkt die Bildungswärme der Molecüle aus ihren Atomen nicht bei der Erzeugung des Stromes mit, so sind die elektromotorischen Kräfte der Combinationen nur dann der Differenz der Wärmetönungen der Lösungen in ihnen äquivalent, wenn die Verbindung der Atome des Stoffes beider Elektroden zu Molecülen je gleiche Wärmemengen liefert. Dies kann bei den Metallen von nahe gleichem Atomgewicht, Kupfer, Zink, Cadmium, wohl

ttfinden, bei denen von sehr viel grösserem Atomgewicht, Silber, Blei, es zweifelhaft.

Ist dagegen die Arbeit der Verbindung der Atome zu Molecülen für n elektromotorischen Process verwerthbar, so sind die Berechnungen für e Ketten mit zwei Salzlösungen und zwischengeschalteter Säure nicht richg. In dem §. 985 erwähnten Beispiel kann man dann die Wärmemengen ei der directen Bildung von HCl und Ag_2O aus den Molecülen ihrer estandtheile nicht den bei der Verbindung der elektrolytisch abgeschiedeen Atome H und Cl, sowie Ag_2 und O erzeugten gleich setzen. — Ferer ist zu beachten, dass eine grosse Zahl der Salze in sehr verdünnten Lösungen dissociirt ist und so der Strom an der negativen Elektrode Wasserstoff abscheiden kann. Wenn dieser nun auch Metall reducirt, und somit keine Polarisation verursacht, so kann dies doch secundär ausserhalb des eigentlichen Stromkreises geschehen, wie z. B. an der schwammigen Structur des aus sauren Lösungen ausgeschiedenen Kupfers zu erkennen ist. — Endlich sind etwaige Concentrationsverschiedenheiten und die ihnen entsprechenden Wärmevorgänge ebenfalls zu berücksichtigen. — Die sehr niedrige elektromotorische Kraft der Ketten mit Magnesium erklärt sich durch die Bildung eines stark negativen Suboxydes (vergl. §. 599) und ähnliche Verhältnisse können auch noch in anderen Fällen auftreten. — In salpetersauren Lösungen bilden sich Nitrite, in essigsaurer Kupferlösung scheidet sich Kupfer mit Kupferoxyd aus u. s. f. — Wenn bei einer Reihe von Ketten mit Zwischenschaltung von Säuren sich experimentell höhere elektromotorische Kräfte ergeben, als berechnet wurden, so sind dafür noch die oben erwähnten Unterschiede zwischen den Verbindungswärmen der natürlichen Molecüle und der elektrolytisch abgeschiedenen Atome in Betracht zu ziehen.

Somit sind nach diesen Versuchen noch weitere Untersuchungen erforderlich, ehe das Gesetz der Aequivalenz der thermochemischen Energie in der direct vom Strome der Kette durchflossenen und an den elektrolytischen Vorgängen primär theilnehmenden Reihe der Substanzen mit der im Stromkreise primär auftretenden thermischen Energie verlassen werden darf. — Weiteres siehe im Capitel Theorie der Elektricitätserregung beim Contact.

Wir haben jetzt zu erwägen, in welcher Weise die Energie der 990
chemischen Processe in den einzelnen Theilen der Kette selbst und im Schliessungskreise sich in Wärme umsetzt.

Wird durch die chemischen Anziehungen an der einen Elektrode einer Kette bewirkt, dass die Potentialdifferenz zwischen dem Elektrolyt und der Elektrode daselbst $V_1 - V_0$ ist, so ist auch an den Enden des dieselben verbindenden, wir wollen annehmen, unverzweigte
zu linearen Schliessungskreises die Potentialdifferenz V
vertheilt sich, nachdem der Strom constant gewor
ganzen Schliessungskreis im Verhältniss der Wider

all gleich starker Strom durchfliesst den Kreis, indem sich zugleich eine seiner Intensität proportionale Menge des einen Ions des Elektrolytes mit der Elektrode verbindet. Ist also die Stromintensität i, so ist die in jedem Elemente dx erzeugte Arbeit (oder die ihr äquivalente Wärmemenge) $i/a.(dV/dx)$ und dieselbe in der ganzen Schliessung $i/a.(V_0 - V_1)$. Die gleiche Wärmemenge $i/a.(V_1 - V_0)$ wird beim Uebergange des Stromes durch die Contactstelle des Elektrolyten und der Elektrode verloren. Ebendaselbst wird aber dieser Verlust in jedem Moment durch die auftretenden primären chemischen Processe gedeckt, so dass der Anfangszustand bestehen bleibt und keine besondere Temperaturänderung auftritt. Wirken beide Elektroden des Elementes elektromotorisch und finden an beiden, wie in den constanten Elementen, chemische Processe statt, so addiren sich die Wirkungen an denselben durch den ganzen Schliessungskreis.

Hier findet also, ähnlich wie bei anderen calorischen Maschinen, ein Uebergang von Wärme von der einen zur anderen Elektrode statt, deren Temperaturen durch die chemischen Processe constant erhalten werden[1].

991 Die durch die Processe in der Kette erzeugte Energie setzt sich in dem Schliessungskreise in verschiedener Weise in Arbeit um.

1) Einmal wird im ganzen Schliessungskreise nach dem Joule'schen Gesetz Wärme entwickelt, sowohl in den metallischen, wie in den elektrolytischen Leitern. Etwaige mechanische Wirkungen, Zersplitterungen der Drähte, können in ihrem Wärmeäquivalent ausgedrückt zu dieser Arbeitsleistung hinzugerechnet werden.

2) Dann tritt an den Contactstellen der heterogenen Leiter das Peltier'sche Phänomen auf.

3) Wenn in den Schliessungskreis eine Zersetzungszelle eingeschaltet ist, welche etwa noch durch eine poröse Wand in zwei Abtheilungen getheilt ist, werden ausserdem noch darin

a) auch die Bestandtheile der Flüssigkeit an einander verschoben, z. B. das gelöste Salz in dem Lösungswasser fortgeführt (wobei die speciellere Ursache dieser Fortführung für die dabei stattfindende Arbeitsleistung gleichgültig ist),

b) wird die Flüssigkeit durch die „elektrische Endosmose" durch das poröse Diaphragma fortgeführt,

c) werden die Ionen an den Elektroden ausgeschieden und letztere polarisirt.

Die ad 1 und 2 erwähnten thermischen Wirkungen haben wir schon in besonderen Capiteln betrachtet.

992 Ist in den Schliessungskreis eine Zersetzungszelle eingeschaltet und ist die ursprüngliche Intensität des durch dieselbe ge-

[1]) Will man etwa in dem im Text ausgeführten Sinne die chemisch erzeugten Ströme als Thermoströme bezeichnen, so ist dies eben nur eine besondere Nomenclatur. Vergl. auch Hoorweg, Wied. Ann. 9, p. 552, 11, p. 133, 1880.

leiteten Stromes gleich I, der Widerstand des Schliessungskreises gleich r, so ist die in demselben in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge gleich rI^2/a (wo a das mechanische Wärmeäquivalent), während sich gleichzeitig in der Säule zI Aequivalente Zink lösen. Als Einheit der Intensität nehmen wir dabei diejenige an, welche in der Zeiteinheit z Aequivalente Zink aus Zinkvitriol abscheidet. Entsteht in dem in den Schliessungskreis eingeschalteten Zersetzungsapparat eine Polarisation, durch welche die Stromintensität auf i, die Zahl der in der Zeiteinheit gelösten Aequivalente Zink auf zi reducirt wird, so wird nun im Schliessungskreise die Wärmemenge ri^2/a entwickelt und nebenbei bei der Abscheidung von zi Aequivalenten der Ionen des Elektrolytes die Wärmemenge W absorbirt. Die gesammte, bei der Auflösung von einem Aequivalent Zink geleistete Arbeit oder erzeugte Wärme muss in den beiden Fällen gleich sein, also

$$\frac{1}{a}\,\frac{rI^2}{zI} = \frac{W + \frac{1}{a}\,ri^2}{zi}, \text{ d. h. } W = \frac{1}{a}\,r(I-i)\,i.$$

Dies ist also die durch die Abscheidung der Ionen im Schliessungskreise verlorene Wärme. Durch diese Abscheidung werden aber die Elektroden polarisirt, und die elektromotorische Kraft der Polarisation ist $p = r(I-i)$. Wird der Zersetzungsapparat für sich durch einen Draht geschlossen, und ist der Widerstand der neuen Schliessung r_1, so ist die Stromintensität darin $(I-i)\,r/r_1$, die Menge der in der Zeiteinheit sich wieder vereinenden Ionen an den Elektroden gleich $z(I-i)\,r/r_1$ Aequivalente und die erzeugte Wärmemenge

$$W_1 = \frac{1}{a}\,(I-i)^2\,\frac{r^2}{r_1}.$$

Sind die ganzen zi Aequivalente der durch den primären Strom abgeschiedenen Ionen auf den Elektroden geblieben und vereinen sich wieder, so ist die hierbei erzeugte Wärmemenge gleich

$$W_1 \cdot \frac{zi}{z(I-i)\,\frac{r}{r_1}} = \frac{1}{a}\,r(I-i)\,i = W.$$

Die bei der Erzeugung der Polarisation verschwundene Wärme oder verlorene Arbeit wird also, wie selbstverständlich, in dem durch dieselbe hervorgerufenen Strome wieder gewonnen, so dass die verlorene Kraft gewissermaassen nur in den an den Elektroden abgeschiedenen Ionen angesammelt ist. — Der Werth W ist im Maximum, wenn $i = {}^1/_2\,I$, also die elektromotorische Kraft der Polarisation die Hälfte der elektromotorischen Kraft des polarisirenden Stromes ist[1]).

[1]) Vergl. Koosen, *Pogg. Ann.* 91, p. 525, 1854*.

Soll hierbei die gesammte, für die Abscheidung der Ionen in einer bestimmten Zeit verbrauchte Wärmemenge W gleich der in derselben Zeit erzeugten Wärme W_1 sein, wie z. B. bei der Polarisationsbatterie von Thomsen, so muss $W = W_1$ sein, also

$$\frac{r}{r_1} = \frac{i}{I - i}.$$

Ist die elektromotorische Kraft der Polarisation p, die elektromotorische Kraft der dieselbe hervorrufenden Säule E, so ist auch

$$\frac{r}{r_1} = \frac{E - p}{p}.$$

993 Von den besonderen Arbeitsleistungen in einer Zersetzungszelle haben wir die auf die Fortführung des Salzes verwendete Energie bereits §. 976 behandelt.

Die elektrische Endosmose bedarf nur einer geringen Arbeitsleistung, wie Clausius[1]) berechnet hat.

Wenn z. B. durch eine poröse Wand von einem Quadratmeter Oeffnung in einer bestimmten Zeit 0,001 cbm der Flüssigkeit in der Richtung des positiven Stromes fortgeführt werden, und um diese Bewegung aufzuheben, ein Gegendruck von p Atmosphären erforderlich ist, so ist der Druck auf 1 qm gleich 10,333 p kg und die gesammte gethane Arbeit gleich 0,001 . 10,333 p = 10,333 p mkg. Wird die Bewegung durch einen Gegendruck aufgehoben, so verwandelt sie sich in eine Wärmemenge, welche 1 kg Wasser um 10,333 p / 424,5 = p / 41° C. erwärmen könnte. Soll die elektromotorische Kraft diese Arbeit leisten, so muss sich dem entsprechend die übrige Arbeit im Schliessungskreise vermindern, die Stromintensität nimmt ab. Indess ist die Arbeit so klein, dass, wenn man die elektrische Endosmose durch Abschliessen der einen Abtheilung der Zersetzungszelle oder einen Gegendruck hemmt, eine Aenderung der Stromintensität nicht zu beobachten ist.

994 Die Arbeitsleistungen bei den chemischen Processen in der Zersetzungszelle gestalten sich besonders einfach, wenn eine Salzlösung zwischen Elektroden aus dem in derselben befindlichen Metall elektrolysirt wird. Abgesehen von den Concentrationsänderungen wird sichtbar dann nur das Metall von der positiven zur negativen Elektrode übergeführt. Die elektromotorischen Kräfte bei der Lösung des Metalls der einen und bei dem Niederschlag des Metalls an der anderen Elektrode entsprechen zweien gleichen und entgegengesetzten elektromotorischen Kräften und heben sich auf, wenn nicht etwa Cohärenzunterschiede zwischen dem aufgelösten und niedergeschlagenen Metall vorhanden sind. Die chemischen Processe liefern daselbst ebenso grosse und ent-

[1]) Clausius, Pogg. Ann. 101, p. 368, 1857*.

[redacted]

gegengesetzte Wärmeänderungen, wie der Durchgang des Stromes. Nur das Peltier'sche Phänomen erscheint an den Elektroden (§. 506 und 507).

Werden die Elektroden vertical über einander geordnet, so ist, falls 995
das positive Ion sich an der oberen, negativen Elektrode, das negative Ion sich an der unteren, positiven Elektrode ansammelt und z. B. ersteres schwerer ist als letzteres, eine bestimmte Arbeit zur Hebung des Gewichtsüberschusses des ersteren über das letztere erforderlich. Wird in dieser Weise eine 1 m hohe Säule von salpetersaurem Silber zwischen Silberelektroden durch den Strom eines Daniell'schen Elementes zersetzt, so werden, während 32,6 g Zink in dem letzteren gelöst, also 25065 Wärmeeinheiten producirt werden, 108 g Silber um 1 m gehoben, und 62 g NO_3 um 1 m gesenkt. Die dabei verwendete Arbeit ist also gleich 46 gr. m., entsprechend einer Wärmemenge von 0,108 Cal. (g, ctgr), während die übrige Wärme im Schliessungskreise auftritt. Dem entsprechend verringert sich die Stromintensität, wenn die Röhre statt horizontal, in verticaler Lage aufgestellt wird, wenn auch nur äusserst wenig. Bei umgekehrter Lage der Elektroden steigert sie sich.

Um dies nachzuweisen, schmilzt Colley[1]) in eine Röhre von 1,6 m 996
resp. 3,6 m Länge und 2 qcm Querschnitt an beiden Enden Silberdrähte als Elektroden ein, füllt die Röhren mit salpetersaurer Silberlösung, die resp. 774 oder 1500 Quecksilbereinheiten Widerstand hat und lässt durch sie den Strom von einem Daniell'schen Element hindurchgehen. Nach 24 Stunden wird die Röhre mit einem höchst empfindlichen Galvanometer (welches noch den Strom von einem Daniell'schen Element in einem Schliessungskreise, der $8^1/_2$ Milliarden Siemens'sche Einheiten Widerstand enthielt, durch einen Ausschlag von 208 Scalentheilen angab) mittelst eines Commutators geschlossen und die Röhre abwechselnd aufrecht und verkehrt gestellt. Der niedersteigende Strom erwies sich stärker als der aufsteigende. Die beobachteten Zahlen sind etwa 2 bis 3 mal kleiner als die theoretisch berechneten.

Da nach Hittorf im Jodzink und Jodcadmium die Verschiebung der Ionen entgegengesetzt ist, als im salpetersauren Silber, so wurden auch Lösungen dieser Salze untersucht. In der That zeigte sich, wenn in den Röhren der Strom von unten nach oben ging, eine grössere Intensität, als bei umgekehrter Stromesrichtung. Die in Wärme ausgedrückte Arbeit berechnet sich hierbei gleich 0,00001567 von der bei Auflösung von 1 g Zink erzeugten.

Versuche mit alternirenden Inductionsströmen gaben keine günstigen Resultate.

---

[1]) Colley, Pogg. Ann. 157, p. 370, 624, 1876* (ähnlich Pirani, Nature, Jan. 3. 1878, p. 180*).

997 Schon §. 963 haben wir erwähnt Strombildung theilnehmenden primä Kette von den secundären oder loc den zu sondern hat, wie sie z. B. auft einem gewissen Zustande (activ) abgesch Zustande von ihnen entfernt und erst n gewöhnlichen Zustand übergeht oder s Strom selbst nicht durchflossenen Sub Sauerstoff) verbindet.

Wir können die den primären un den Wärmewerthe nach verchiedenen I

Einmal können wir nach bekannte Kraft E des Elementes bestimmen un berechnen, die dieser elektromotorische Elektrolytes entspricht. Bringen wir Schliessungsdraht in ein Calorimeter u setzung von 1 Aeq. des Elektrolytes menge W_t, so ist, unter Voraussetzung getheilten Gesetzes von Thomson die

$$W_l = W_t -$$

998 Eine zweite Methode, durch welche Wärme W_e und W_l in einem galvani Messung der elektromotorischen Kraft dass man das Element in ein Calorimet selben durch einen Draht von so gros dagegen der Widerstand des Element primäre Wärme fast ausschliesslich in j während der Zersetzung von 1 Aeq. d Calorimeter angezeigte Wärmemenge e ren Wärme W_l. Wird dann das Eleme das Calorimeter gebracht, so erhält ma woraus sich unmittelbar W_e ergiebt.

999 Man kann nach einer dritten, indes falls ohne die elektromotorische Kraft direct die seiner elektromotorischen Kr menge W_e messen. Man schliesst di grossem Widerstande r und bringt de die Wärmemenge, welche in ihm bei des Elektrolytes frei wird, gleich w_r gleich R, so ist $W_e = w_r (r + R) / r$. in ein zweites Calorimeter bringen und stimmen, die nun $w_k = W_e . R / (R + r$

dieser Versuche mit verschiedenen Widerständen r lässt sich R eliminiren und W_e und W_l ableiten. Setzt man Kette und Schliessungsdraht zusammen in dasselbe Calorimeter, so beobachtet man wiederum direct den Werth $W_t = W_e + W_l$. Indess können sich bei verschiedenen Widerständen, resp. Stromintensitäten die localen Wärmeerscheinungen ändern.

Ist die elektromotorische Kraft der zu untersuchenden Kette K 1000
nach eingetretener Polarisation so gering, dass sie keinen merklichen Strom mehr erzeugt, so kann man eine vierte, indess ebenfalls complicirtere Methode anwenden. Man schaltet sie als Zersetzungszelle in den Schliessungskreis einer Säule S von bekannter Wärmewirkung W' in gleichem Sinne durch kurze Drähte ein und bringt sie mit jener zusammen in ein Calorimeter. Ist die während der Zersetzung von 1 Aequivalent des Elektrolytes erzeugte Gesammtwärme W'_t, so ist $W'_t - W' = W_t$ die in der Kette K erzeugte primäre und secundäre Wärmemenge. Durch Bestimmung ihrer elektromotorischen Kraft kann man nun entweder die primäre Wärme W_e bestimmen und so $W_l = W_t - W_e$ erhalten, oder S und K durch einen Draht von grossem Widerstande ausserhalb des Calorimeters schliessen. Kennt man die locale Wärme W'_l in der Säule S, so ist die Differenz der jetzt beobachteten Wärme und W'_l die locale Wärme W_l der Kette K.

Wir stellen jetzt die wesentlichsten, nach diesen Methoden gewon- 1001
nenen, zum grössten Theil leider sehr unsicheren Resultate zusammen.

Nach der §. 999 erwähnten Methode III hat Favre[1]) u. A. die primäre und secundäre Wärme W_t und W_l in der Smee'schen Kette [Zink, platinirtes Kupfer, verdünnte Schwefelsäure ($^1/_{50}$)] während der Entwickelung eines Grammes Wasserstoff beobachtet. Er bediente sich dazu seines mit Muffeln versehenen Quecksilbercalorimeters und schloss die Kette durch Platindrähte von 0,265 mm Dicke und $l = 25$ bis 200 mm Länge. Die in der im Calorimeter befindlichen Kette allein (w_k) oder die in den Drähten allein (w_r) erzeugten Wärmemengen betrugen während der Abscheidung von 1 g Wasserstoff:

l	25	50	100	200
w_k	13127	11690	10439	8992
w_r	4965	6557	7746	9030.

Ferner ergab sich $W_t = 18092$ bis 18247 Wärmeeinheiten. — Als Mittel aus diesen Versuchen folgt die secundäre Wärme $W_l = 7589$.

Zu ähnlichen Resultaten führen andere Versuche von Favre[2]), bei denen er aus der in dem Schliessungsdrahte eines Smee'schen Elemen-

[1]) Favre, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 40, p. 293, 1854*. — [2]) Favre, Compt. rend. 47, p. 599, 1858* (vergl. auch de la Rive, Arch. des Sc. phys. et nat. Nouv. Sér. 4, p. 81 und ibid. p. 355, 1859*).

tes frei werdenden Wärme die während der Auflösung von einem Aequivalent Zink im ganzen Schliessungskreise entwickelte Wärme W_e nach dem Verhältnisse der Widerstände des Drahtes und Elementes berechnet, und eine um etwa nur $W_l = 3600$ Einheiten zu kleine Wärmemenge findet. Spätere Versuche [1]) zeigten, dass, wenn die Widerstände der eingeschalteten Drähte von 7000 bis 250 abnahmen, während der Widerstand der Kette gleich 70 war, die locale Wärme W_l von 1816 bis 5410 Wärmeeinheiten zunahm. Bei jedem Versuch wurde die Kette von Neuem mit verdünnter Säure gefüllt, da sonst durch Bildung von Zinkvitriol Schwankungen eintraten. Mit wachsender Stromintensität oder richtiger Stromesdichtigkeit wandelt sich also ein immer grösserer Theil des am Platin in irgend einem activen Zustande abgeschiedenen Wasserstoffs in einiger Entfernung von den Elektroden secundär in den gewöhnlichen Zustand um. Da diese Umwandlung nicht an den Elektroden erfolgt und die der Strombildung entsprechende Wärmemenge somit geringer wird, ist auch die elektromotorische Kraft der Kette und die in ihrem Schliessungskreise stattfindende, derselben entsprechende Wärmeentwickelung mit wachsender Stromesdichtigkeit kleiner. In obigem Beispiel sinkt letztere von 18018 bis 14424 Wärmeeinheiten. — Zu ähnlichen Resultaten führt auch eine speciellere Betrachtung der weniger genauen Versuche von Joule [2]), durch welche er unter einer nicht ganz richtigen Annahme sein Erwärmungsgesetz auch bei Elektrolyten nachweisen wollte [3]).

1002 Man kann hiernach die elektromotorische Kraft E_s der Smee'schen Kette nach Herstellung der Polarisation berechnen. Bei der Entwickelung von 1 g Wasserstoff werden in der Kette 18137 Wärmeeinheiten frei; subtrahirt man hiervon die 7589 secundär entwickelten Wärmeeinheiten, so ist die der primären Stromeswirkung entsprechende Wärmemenge $W = 10548$. Da die in der Daniell'schen Kette bei Auflösung von 1 Aeq. (32,6 g) Zink frei werdende Wärmemenge $W_d = 25065$ ist, so ist, wenn E_d die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette ist, die elektromotorische Kraft der Smee'schen Kette mit Einschluss der Polarisation:

$$E_s = \frac{10548}{25065} E_d = 0{,}42\ E_d.$$

1003 Auf ähnliche Weise hat Favre [4]) die totale, primäre und locale Wärme W_t, W_e und W_l in einem Palladium-Zink- und Platin-Zink-Element bestimmt, welche mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt waren. Die Elemente wurden erst für sich geschlossen in ein Calorimeter gesetzt

---

[1]) Favre, Compt. rend. 67, p. 1015, 1868*. — [2]) Joule, Phil. Mag. 19, p. 267, 1841*. — [3]) Bosscha, Pogg. Ann. 108, p. 312, 1859*. — [4]) Favre, Compt. rend. 68, p. 1306, 1869*.

die während Abscheidung von 1 Aeq. Wasserstoff in ihnen erzeugte le Wärme W_t gemessen. Sodann wurden sie im Calorimeter belassen, r von aussen ein Strom durch sie hindurchgeleitet, so dass sich auf Palladiumplatte Wasserstoff abschied, und ausserhalb des Calori-ers ein sehr grosser Widerstand eingeschaltet. An dem Palladium hien gar kein Wasserstoff. So ergab sich W_l. Hiernach war:

	W_t	W_l	W_e
k-Palladium in verdünnter Schwefelsäure .	23938	8850	15088
k-Platin in verdünnter Schwefelsäure . . .	19834	4662	15172

In beiden Elementen ist die der elektromotorischen Kraft ent-chende Wärmemenge W_e fast dieselbe; die bedeutende Absorption Wasserstoffes durch das Palladium soll also bei der eigentlichen mesbildung kaum mitwirken; sie wäre ein rein secundärer Vor-g neben den den Strom begleitenden elektrolytischen Processen (?). Wärmemenge 8850 — 4662 = 4188 entspricht der überwiegenden orption des Wasserstoffes durch das Palladium.

Aehnliche Versuche wurden mit Elementen von amalgamirtem Zink Cadmium und Platin in verdünnter Schwefelsäure und in verdünn-Chlorwasserstoffsäure angestellt. — Bei Ladung eines Smee'schen nentes mit verschiedenen Säuren fand Favre[1]) ebenso:

	W_t	W_l	W_e
Chlorwasserstoff	17412	679	16738
Bromwasserstoff	17950	2983	14967
Jodwasserstoff	17899	3315	14584

Nach der Methode IV (§. 1000) hat Favre[2]) gleichfalls eine Reihe 1004 Bestimmungen ausgeführt.

In ein Calorimeter mit zwei Muffeln wurde zuerst (A) eine Smee'-Kette und ein Element mit zwei Flüssigkeiten eingefügt. Letzteres and aus einem Glasrohr, das einen aufgeschlitzten, vielfach durch-rten Platincylinder enthielt, in welchem ein mit verdünnter Schwefel-e gefüllter Thoncylinder stand, in den ein Bündel Zinkdrähte einge-

[1]) Favre, Compt. rend. 73, p. 971, 1871*. — [2]) Favre, Compt. rend. 69, , 1869*. Die ziemlich unklare Darstellung Favre's könnte leicht Irr-ner in der Wiedergabe seiner Data veranlasst haben.

senkt war. Beide Ketten waren durch einen Draht von verschwindendem Widerstand verbunden und durch einen in einer dritten Muffel des Calorimeters befindlichen Rheostaten geschlossen. Sodann (*B*) wurde das Element in ein besonderes Calorimeter gesetzt und durch eine Tangentenbussole und einen Draht von so grossem Widerstande geschlossen, dass dagegen der Widerstand des Elementes verschwand. Die erste Reihe der folgenden Tabelle liefert die während der Elektrolyse von 1 Aeq. Wasserstoff u. s. f. in beiden Elementen erzeugte Wärmemenge, die zweite die locale, an den Elektroden erzeugte Wärme. Auf diese Weise ist:

	W_t	W_l	W_e
Daniell's Element	25060	1067	28993
Element mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd	37572	8270	29302
Element mit Schwefelsäure und Chromsäure	58464	28419	30225
Grove's Element	41490	— 4957	46447
Element mit Wasserstoffsuperoxyd u. Salzsäure	65505	44701	20804

Besonders beachtenswerth erscheint hier die bedeutende, für die Strombildung verlorene, locale Wärmeerzeugung in dem Element mit Chromsäure, vermuthlich in Folge von Bildung von Chromoxyd, welches sich secundär in der Säure löst. Noch bedeutender (44701 Wärmeeinheiten) ist die secundäre Wärmeerzeugung in dem Element mit Wasserstoffsuperoxyd. Addirt man die Verbindungswärme von 1 Aeq. Wasserstoff mit 1 Aeq. Sauerstoff (34462) zu der bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff erzeugten Wärme (10904), so erhält man die Wärmemenge 45366, also nahzu die oben erhaltene Zahl, so dass die secundäre Wärme im Element der secundären Verbrennung des abgeschiedenen Wasserstoffs auf Kosten des Wasserstoffsuperoxyds zuzuschreiben wäre. — Im Grove'schen Element tritt in Folge der secundären chemischen Processe sogar Kälteerzeugung ein.

Nach derselben Methode fand Favre[1]):

	W_e	W_l
Grove'sches Element mit rauchender Salpetersäure . . .	49867	2867
Grove'sches Element mit gewöhnlicher Salpetersäure . .	46447	—
Grove'sches Element mit Uebermangansäure und Schwefelsäure	39034	21429
Grove'sches Element mit unterchlorichter Säure	50806	12064

1) Favre, Compt. rend. 73, p. 890, 1871*.

Das Verhältniss der hier durch die calorischen Vorgänge gefunde-
ı elektromotorischen Kräfte der Daniell'schen und Grove'schen
tte (1:1,94) weicht von dem sonst gefundenen (1:1,78) sehr bedeu-
ıd (um 11 Procent) ab[1]. Auch stimmen obige Werthe mit den von
Thomsen (§. 965) gefundenen nicht gut überein, nach denen z. B. die
nze Wärme im Daniell'schen Element auf Strombildung verwen-
t wird.

Bestimmt man die Wärmemenge, welche in dem Schliessungskreise 1005
ner Säule bei Zersetzung eines Aequivalentes ihres Elektrolytes er-
ugt wird, etwa indem man sie mit ihrer Schliessung in ein Calorimeter
nfügt, und setzt sodann mit der Säule noch eine in ihren Schliessungs-
eis eingefügte Zersetzungszelle in das Calorimeter ein, so ver-
hwindet aus dem Schliessungskreise zunächst eine Wärmemenge, welche
r bei der Zersetzung in der Zelle gebrauchten Arbeit entspricht und
eich ist der Wärmemenge, die bei der Vereinigung der unmittelbar an
n Elektroden in einem gewissen Zustande abgeschiedenen Ionen auf-
eten würde. Wandeln sich die Ionen nun noch secundär, unabhängig
n der Stromeswirkung, in eine andere Modification um, oder gehen sie
ber in einen anderen Dichtigkeitszustand über und entweichen in die-
m, so wird auch die hierbei stattfindende Wärmeänderung vom Calori-
eter angezeigt. Der gesammte Wärmeverlust ist also gleich der
ärme, welche bei Wiedervereinigung der in der Zerlegungszelle frei
geschiedenen oder in Gasform aus derselben entweichenden Ionen in
rem gewöhnlichen Zustande erzeugt würde.

Diesen Satz hat Favre[2] an einem einfachen Beispiele dargelegt. 1006
r brachte in der mit Quecksilber gefüllten, 4 l haltenden Kugel seines
lorimeters sieben unten geschlossene Röhren an. In fünf derselben
urden fünf mit verdünnter Säure gefüllte und hinter einander verbun-
ıne Elemente aus Platten von amalgamirtem Zink und platinirtem Pla-
ı oder von Cadmium und Silber eingesetzt. In die sechste Röhre wurde
n Voltameter eingelegt. Die in den Elementen und in dem Voltameter
ıtwickelten Gase wurden in darüber gestellten, umgekehrten Reagir-
äsern aufgefangen. Die Ausdehnung des Quecksilbers im Calorimeter
gab folgende Wärmemengen während der Auflösung von 1 Aeq. Zink
allen fünf Elementen zusammen:

1) Säule ohne Voltameter geschlossen 18796 Wärmeeinheiten,
2) Säule mit Voltameter geschlossen 11769 Wärmeeinheiten.

Die erste Wärmemenge ist genau gleich derjenigen, welche bei
recter Auflösung des in der Säule verbrauchten Zinks in verdünnter
ıure frei geworden wäre. Der Unterschied des bei dem zweiten Ver-

[1] Vgl. auch F. Kohlrausch, Göttinger Nachr. 1873, 1. Fe
n. **149**, p. 183, 1873*. — [2] Favre, Compt. rend. **39**, p. 12

suche erhaltenen Werthes von jenem (18796 — 11769 = 7027) ist fast völlig gleich der Wärmemenge, welche zur Zersetzung des Wassers in dem Voltameter (1/5 Aeq.) verwendet werden musste. Da die Verbindungswärme von 1 Aeq. Wasserstoff mit 1 Aeq. Sauerstoff gleich 34460 ist, so hätte dieselbe 6892 sein müssen.

Bei einem anderen Versuche wurde das Voltameter mit Kupfervitriollösung gefüllt. Auf der einen Elektrode entwickelte sich Sauerstoff, an der anderen schied sich Kupfer ab.

Die während der Auflösung von 1 Aeq. Zink in der Säule erzeugte Wärmemenge betrug 12728 Einheiten. Addiren wir hierzu die bei der Zersetzung von 1/5 Aeq. $CuSO_4$ verbrauchte Wärmemenge (5600), so erhalten wir wiederum nahezu die ganze in der Säule ohne Einschaltung der Kupferlösung erzeugte Wärmemenge (18328).

Wird nach Abscheidung des Kupfers im Voltameter die Richtung des dasselbe durchfliessenden Stromes umgekehrt, so löst sich das an der einen Elektrode abgesetzte Kupfer auf, und eine äquivalente Menge Kupfer schlägt sich auf der anderen Elektrode nieder. Die bei beiden Processen stattfindenden Wärmewirkungen heben sich auf. In der That ergab sich nun die während der Auflösung von 1 Aeq. Zink im Schliessungskreise erzeugte Wärmemenge gleich 18702 [1]).

1007 In ganz ähnlicher Weise, wie bei den erwähnten Methoden, kann man die Wärmeprocesse bestimmen, welche in einer durch einen Strom polarisirten Zersetzungszelle einmal zur Erzeugung der elektromotorischen Kraft p der Polarisation verwendet werden (W_p), und sodann die localen oder secundären Wärmeprocesse W_l, welche in dem Voltameter, unabhängig von der Stromeswirkung, durch secundäre Umänderung der Ionen während der Zersetzung eines Aequivalentes des Elektrolytes stattfinden. — Bestimmt man die elektromotorische Kraft p einer Zersetzungszelle V nach Herstellung ihrer Polarisation in dem geschlossenen Kreise nach bekannten Methoden, so kann man die dem primären Process der Zersetzung eines Aequivalentes des Elektrolytes in derselben entsprechende Wärmemenge nach der Formel $W_p = p \,.\, W_d / E_d$ berechnen, wo E_d und W_d, wie oben, die elektromotorische Kraft und Wärmeerzeugung bei Lösung eines Aequivalentes Zink in der Daniell'schen Kette sind. — Man bringt darauf die mit der Säule verbundene Zersetzungszelle V in ein besonderes Calorimeter, bestimmt die während der Zersetzung eines Aequivalentes in derselben erzeugte Wärmemenge W und ersetzt sodann V durch einen Draht R von gleichem Widerstande. Durch Einschaltung von Rheostatenlängen in die Schliessung bringt man die Intensität des Stromes auf den früheren Werth I, so dass also in derselben Zeit, wie vorher, ein Aequivalent Zink in der den Strom liefernden Säule aufgelöst wird. — Man bestimmt die während dieser Zeit in

[1]) Einige ähnliche Versuche siehe Joule, Phil. Mag. [4] 3, p. 481, 1852*.

Drahte R erzeugte Wärmemenge W_r. Treten keine secundären -mevorgänge in der Zelle Z ein, so ist $W = W_r$. Ist W von W_r -chieden, so entspricht der Unterschied $W - W_r$ der in der Zelle -ndär erzeugten Wärmemenge W_i[1]).

Auf einem umständlicheren Wege hat Raoult[2]) die in einem Volta- 1008
-er V entwickelte Wärme bestimmt. Er setzt dasselbe in die Muffel eines -bermann'schen Calorimeters ein und verbindet seine Elektroden A -d B, Fig. 194, mit den Polen einer starken Daniell'schen Säule D. -gleich werden die Elektroden A und B mit einer Sinusbussole S von -grossem Widerstande $r_{\shortparallel}$ verbunden, dass die übrigen Widerstände -r Schliessung gegen denselben verschwinden, und die Intensität $I_{\shortparallel}$ des -romes abgelesen. Endlich wird gleichzeitig die in einem Elemente der Säule D abgeschiedene Kupfermenge K und die in derselben Zeit im Voltameter V entwickelte Wärmemenge W gemessen. — Nach diesen Bestimmungen wird mit Hülfe der Thl. II, §. 763 beschriebenen Wippe die elektromotorische Kraft p der Polarisation des Voltameters und -ie Intensität I_0 des Stromes eines für sich mit der Sinusbussole ver-bundenen Daniell'schen Normalelementes von geringem Widerstande -estimmt.

Fig. 194.



Es seien bei der ersten Schliessung die Intensitäten der Ströme und -ie Widerstände in den drei Zweigen AVB, ADB und ASB resp. I, $I_{\prime}$, $I_{\shortparallel}$ und r, $r_{\prime}$, $r_{\shortparallel}$; dann ist, da $r_{\shortparallel}$ sehr gross ist,

$$I = I_{\prime}$$

-nd

$$Ir - I_{\shortparallel} r_{\shortparallel} = - p.$$

-r ist die elektromotorische Kraft E, welche, ins Gesammt in A und B -irkend, im Voltameter allein einen Strom von der Intensität I erzeugt; -benso ist $I_{\shortparallel} r_{\shortparallel}$ die elektromotorische Kraft $E_{\shortparallel}$, welche, an den Enden -er Leitung ASB wirkend, in derselben den Strom $I_{\shortparallel}$ hervorruft. Also ist -$= E_{\shortparallel} - p$. Wenn nun die elektromotorische Kraft E_d eines Daniell'-schen Elementes in derselben Leitung den Strom I_0 erzeugt, so ist

$$E_{\shortparallel} = E_d \frac{I_{\shortparallel}}{I_0}.$$

Da ferner die Daniell'sche Kette während der Abscheidung von

---

[1]) Ganz ähnliche Betrachtungen, wie die hier und im Folgenden erwähnten -reits in der 1. und 2. Aufl. des Galvanismus ausgeführten, sind wiederholt -n Alder Wright und E. H. Rennie angestellt worden, Phil. Mag. [5] - p. 237, 331, 11, p. 169, 261, 1881*; Beibl. 4, p. 677, 5, p. 372*. — [2]) Raoult, -ompt. rend. 59, p. 521, 1864*; Ann. de Chim. et de Phys. [4] 4, p. 411, 1865*.

1 Aeq. Kupfer in ihrem ganzen Kreise die Wärmemenge $W_d = 23900$[1] Wärmeeinheiten hervorbringt, so erzeugt die elektromotorische Kraft E die Wärmemenge

$$W_E = \frac{E}{E_d}\, 23900 = \left(\frac{I_{\text{u}}}{I_0} - \frac{p}{E_d}\right) 23900,$$

welcher Werth sich berechnen lässt, da I_{u}, I_0, p und E_d bekannt sind. — Ist in dem Voltameter während der Abscheidung eines Aequivalentes Kupfer durch den Strom $I_{\text{t}} = I$ die totale Wärmemenge $W_t = 31{,}7\, W/K$ erzeugt, so ist die Differenz, die Wärmemenge $W_l = W_T - W_E$ durch locale Einflüsse im Voltameter verloren und nicht zur Erzeugung der elektromotorischen Kraft im ganzen Schliessungskreise verbraucht worden.

Die der elektromotorischen Kraft des Voltameters allein entsprechende primäre Wärmemenge ist

$$W_p = \frac{p}{E_d} \cdot 23900.$$

So ergab sich z. B. bei Zersetzung von Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd (positive Elektrode ein dicker Platindraht, negative ein Kupferdraht, spiralförmig um den ersten gewunden, ohne ihn zu berühren), wenn t die Dauer des Versuchs in Secunden bezeichnet:

Daniell'-sche Elemente	t	p	E_n	K	W_T	W_p	W_l	$W_p - W_l$
12	362″	1,59 E_d	2,39 E_d	0,461 g	289,7	38001	+ 7594	30407
3	378″	1,58 E_d	1,93 E_d	0,211 g	109,2	37762	+ 7997	29765
2	1118″	1,36 E_d	1,57 E_d	0,373 g	92,5	32504	+ 2821	29951

In diesem Falle ist die secundäre Wärme W_l positiv; in dem Voltameter wird also mehr Wärme entwickelt, als der darin ins Gesammt wirkenden elektromotorischen Kraft und seinem Widerstande zukommt. Dieselbe entspicht hauptsächlich dem Uebergange des activ abgeschiedenen Sauerstoffs in den gewöhnlichen Zustand und kann je nach der Stromesdichtigkeit, also je nachdem der Sauerstoff in grösserer oder geringerer Menge activ entweicht, verschieden sein. Ein wenig könnte auch eine Aenderung der Dichtigkeit des abgeschiedenen Kupfers wirken. Die Wärmemengen $W_p - W_l$ geben direct die bei der Bildung von

---

[1]) Wir behalten hier diese Zahl, statt der von Thomsen gefundenen ([illegible]) bei, da dieselbe event. von den gleichen Fehlerquellen beeinflusst ist, wie die übrigen Werthe.

pfervitriol erzeugten Wärmemengen. Sie sind im Mittel 29951, wähd directe Versuche von Favre und Silbermann den Werth 29605 d von Thomsen 28000 ergaben.

Wurde in gleicher Weise schwefelsaures Wasser in einem durch ein onrohr in zwei Abtheilungen getheilten Gefäss zwischen Platinelekden mittelst stärkerer und schwächerer Ströme zersetzt, so ergab sich

p	E_{II}	K	W_T	W_p	W_l	$W_p - W_l$
2,04 E_d	3,30 E_d	0,396 g	564	48756	14898	33858
1,75 E_d	2,42 E_d	0,174 g	130	41825	7596	34229

Der Werth $W_p - W_l = 34043$ im Mittel entspricht wiederum sehr he der bei Verbindung von 1 Aeq. gewöhnlichem Sauerstoff und asserstoff (34462) gefundenen Wärmemenge. W_l entspricht der Wärme im Uebergange der activ entwickelten Gase, namentlich des Sauerstoffs, den gewöhnlichen Zustand. Je nach der Stromesdichtigkeit ist diese enge verschieden, also auch W_l.

Ist der Werth $W_l = 0$, so also z. B. bei constanten Elementen, welche Stelle des Voltameters in das Calorimeter eingesetzt werden, so ist in denselben entwickelte totale Wärme direct

$$W_E = W_T = \left(\frac{I_{II}}{I_0} - \frac{p}{E_d}\right) 23900;$$

so die bei der Abscheidung eines Aequivalentes der Ionen in den conanten Elementen erzeugte Wärme

$$W_p = \frac{p}{E_d}\, 23900 = \frac{I_{II}}{I_0}\, 23900 - \frac{W}{K}\, 31{,}7.$$

ergab sich für die Combinationen

upfer, Kupfervitriol, Zinkvitriol, Zink . . . . $W_p = 23367$
ei, essigsaures Bleioxyd, essigsaures Zinkoxyd, Zink . $W_p = 15804$

Bei directer Ersetzung von 1 Aeq. Kupfer und Blei in dem schwefeluren Kupferoxyd und essigsauren Bleioxyd durch Zink werden die fast eichen Wärmemengen 23564 und 11691 entwickelt.

Eine andere Methode ist der §. 997 beschriebenen Methode ganz 1009
alog. Man bestimmt zuerst die Polarisation p der Zersetzungszelle d nach der Formel $W_p = 23900\, p/E_d$ die der elektromotorischen raft p entsprechende Wärmemenge W_p; sodann bestimmt man durch recte chemische Vereinigung die Wärmemenge W_{ch}, welche bei Verbin-

dung je eines Aequivalentes der frei in der Zersetzungszelle auftretenden Ionen erzeugt wird. Dann ist die secundäre Wärme

$$W_l = W_p - W_{ch}.$$

1010 Mittelst dieses Verfahrens untersuchte Raoult[1]) den Einfluss der Temperatur auf die primären und secundären Wärmevorgänge in der Zersetzungszelle. Es ergab sich hierbei die chemische Verbindungswärme W_{ch}, die elektromotorische Kraft der Polarisation p, die ihr entsprechende Wärme W_p und die local entwickelte Wärme W_l während der Zersetzung von einem Aequivalent des Elektrolytes:

	W_{ch}	p			W_p		
		0°	50°	100°	0°	50°	100°
Smee'sches Element . .	18444	55	63	70	13145	15057	16750
Voltameter, Platinelektroden in Kupfervitriol*) .	29605	166	149	131	39674	35611	31309
Desgleichen in verdünnter Schwefelsäure*) . . .	34462	214	187	163	51146	44693	38957

*) Beide nach längerem Durchleiten eines Stromes polarisirt.

Hieraus berechnet sich:

	W_l		
	0°	50°	100°
Smee'sches Element	5299	3387	1714
Voltameter mit Kupfervitriol	10069	6006	1704
Voltameter mit verdünnter Schwefelsäure	16684	10231	4495

Bei 100° ist die local entwickelte Wärme also viel kleiner, als bei niederen Temperaturen; zugleich ist aber auch die elektromotorische Kraft kleiner, indem die Gase schon von vornherein an den Elektroden in grösserer Menge im gewöhnlichen, nicht activen Zustande aufzutreten scheinen.

1011 Um die primären und secundären Wärmevorgänge in der Zersetzungszelle zu sondern, kann man auch folgende, an einem Beispiel

[1]) Raoult, Compt. rend. 67, p. 950, 1868*.

von Favre[1]) ersichtliche Methode anwenden. In fünf Muffeln eines Quecksilbercalorimeters wurde die Säule S eingesetzt (5 kleine zur Säule verbundene Elemente, die aus amalgamirten Zink- und Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure bestanden). Der Strom wurde durch ein Voltameter geleitet, welches verschiedene Salzlösungen enthielt.

Ausserdem wurde in den Schliessungskreis eine Spirale von langem Platindrahte und grossem Widerstande eingeschaltet, welche sich in einem mit Wasser gefüllten Reagirglase in der sechsten Muffel des die Säule enthaltenden Calorimeters befand. Der Widerstand dieses Drahtes und der Säule zusammen war so gross, dass die in dem Voltameter allein durch die Leitung des Stromes erzeugte Wärmemenge gegen die in den anderen Theilen der Leitung erzeugte Wärmemenge zu vernachlässigen war. Zuerst befand sich das Voltameter in einem besonderen Calorimeter getrennt von der Säule. Die während der Zersetzung von 1 Aeq. des Elektrolytes in jedem Element der Säule S erzeugte Wärmemenge $W_{(s-p)}$ wurde bestimmt. Sodann wurde das Voltameter ausgeschaltet und in gleicher Weise die Wärmemenge W_s gemessen. Bei dem grossen Widerstande der sonstigen Schliessung ist die Differenz $W_p = W_s - W_{(s-p)}$ gleich der auf die primären Processe im Voltameter verwendeten Wärmemenge. In dem das Voltameter enthaltenden Calorimeter wurde bei dem grossen Widerstande der sonstigen Schliessung nur die Wärmemenge W_l angezeigt, welche den secundären Processen in dem Voltameter entspricht. Wurde endlich das Voltameter mit der Säule zusammen in dasselbe Calorimeter gesetzt, so ergab sich die totale Wärmemenge W_t. Subtrahirt man W_s von W_t, so ist die Differenz $W_g = W_t - W_s = W_p + W_l$. Sie entspricht dem gesammten chemischen Process im Voltameter oder der Wiedervereinigung der daselbst frei ausgeschiedenen Bestandtheile des Elektrolytes.

Auf diese Weise erhielt Favre folgende Werthe: 1012

	W_p		W_l	W_g	W_{ch}	$W_p - W_{ch}$
Platinelektroden u. schwefelsaures Kupferoxyd	38530	(39415)	12445	26568	26950	11580
Schwefelsaures Zinkoxyd . .	66040	(65510)	—	—	54296	11744
Schwefelsaures Cadmiumoxyd	54470		—	—	43415	11255
Salpetersaures Kupferoxyd . .	—	(37770)[2])	—	—	—	—
Schwefelsaures Wasser . . .	54235		20335	34204	34462	19773

Säule allein $W_s = 5 \times 19756$[3])

[1]) Favre, Compt. rend. **63**, p. 369, 1866*, **66**, p. 252, 1868*; Pogg. Ann. **135**, p. 293, 300, 1868*. — [2]) Die eingeklammerten Werthe von Favre, Compt. rend. **73**, p. 1186, 1871*. — [3]) 19756 ist die in einem Smee'schen Elemente bei Lösung von 1 Aeq. entwickelte Wärme.

Die Columne W_{ch} enthält die Wärmemengen, welche nach F bei Erzeugung je eines Aequivalentes der Elektrolyte auf rein schem Wege erzeugt werden und also W_g gleich sind. Die $W_p - W_{ch}$ müssen dem Werthe W_l gleich sein. Sie sind bei de ersten Elektrolysen fast gleich, da in der That die secundären chem Processe (Umbildung von SO_4 mit Wasser zu H_2SO_4 und Umwan des in einzelnen Atomen ausgeschiedenen Sauerstoffes in gewöhn Sauerstoff) wesentlich dieselben sind.

1013 Wird das Voltameter mit Lösungen gefüllt und mit Elektrod dem in der Lösung enthaltenen Metalle versehen, so verhält es sic ganz wie ein Metalldraht; die ganze bei der Elektrolyse geleistete besteht nur in einer Ueberführung von Metall und unzersetztem oder, bei Anwesenheit eines porösen Diaphragmas, auch von Lösun der einen Elektrode zur anderen. Die hierzu verwendete Arb klein, wenn der Aggregationszustand des gelösten und abgeschie Metalls derselbe ist, indem dann die bei der Abscheidung ver Arbeit der bei der Auflösung gewonnenen gleich ist.

Indess bemerkt man doch, wenn das Voltameter in ein beso Calorimeter gestellt wird, in ihm eine geringe locale Wärmeent lung[1]). Für Abscheidung und Lösung eines Aequivalentes des l les in dem Voltameter ergab sich die dabei erzeugte Wärmemen

	W_l
Schwefelsaures Kupfer zwischen Kupferelektroden	2005 (110
Schwefelsaures Zink zwischen Zinkelektroden	2165 (105
Schwefelsaures Cadmium zwischen Cadmiumelektroden . . .	1205

Die Wärme W_p, welche der Polarisation der Voltameter entsprach trug bei der Zersetzung je eines Aequivalentes in allen Fällen 2260 Einheiten.

1014 Eine Reihe anderer Versuche nach derselben Methode ist Favre[3]) mit Voltametern mit verschiedenen Lösungen, z. B. schwefelsaurem Natron u. s. f. angestellt worden, in denen die P platten der Voltameter einander so nahe standen, dass sich di austretenden Ionen wieder völlig vereinigten. In den Schliessung einer Kette, welche mit einem Drahte von grossem Widerstande i

[1]) Favre, Compt. rend. 66, p. 1239, 1868*. — [2]) Werthe, die je nac mechanischen Verhältnissen der Metalle sich ändern. (Compt. rend. 73, p 1258, 1871*.) — [3]) Favre, Compt. rend. 73, p. 767, auch p. 1039, 1871*.

orimeter eingesetzt war, wurden ausserhalb desselben diese Volta-
er eingeschaltet. Dann war der Wärmeverlust in der Kette, also die
Polarisation entsprechende primäre Wärme $W_p = W_s - W_{(s-p)}$
folgt:

	I		II.
li	50990	Schwefelsaures Kali . . .	64015
tron	50880	Schwefelsaures Natron . .	63790
amoniak conc.	51352	Schwefelsaures Ammoniak	62000
amoniak (1/4)	51427		
ryt	50425		
rontian	49470		
hwefelsäurehydrat	48474		

Wurde das Voltameter in ein Calorimeter gesetzt, so war die in
mselben entwickelte, also den secundären chemischen Processen ent-
rechende, sehr bedeutende Wärme bei concentrirtem Ammoniak 41825,
i verdünntem 42041. Indess sind hier die secundären chemischen
ocesse sehr complicirt[1]).

Wird das Voltameter durch eine Thonwand getheilt, so sind die
ärmemengen viel kleiner, da die Wiedervereinigung der secundär
bildeten Säure und Basis und Mischung der einerseits concentrirten,
dererseits verdünnten Lösungen weniger eintreten kann. Selbst bei
r Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure u. s. f. zeigen sich hierbei
nterschiede. — Ob bei den nicht getheilten Voltametern hierbei eine völ-
ge Wiedervereinigung der abgeschiedenen Bestandtheile eintritt, mag
hin gestellt bleiben. Jedenfalls dürfte, um die primäre, der Zersetzung
tsprechende Wärme im Voltameter zu bestimmen, die Berechnung der-
lben aus dem Verhältnisse der elektromotorischen Kraft des Voltameters
it der der Daniell'schen Kette sicherere Resultate liefern[2]). Bei

[1]) Bei obigen Elektrolysen entweicht Wasserstoff und Sauerstoff. Wird
e Verbindungswärme des Wassers (34462) von den Werthen I (ausser bei Am-
oniak) subtrahirt, so erhält man Werthe (16528 bis 14012), welche nach
avre dem Uebergange der Elemente des Wassers aus dem activen in den ge-
öhnlichen Zustand entsprechen. Bei den Elektrolysen II müssen ausserdem
och die Verbindungswärmen von 1 Aeq. Säure (in 60 Aeq. Wasser) mit 1 Aeq.
asis (in 530 Aeq. Wasser) (16710, 16301, 14888) subtrahirt werden, um letztere
erthe zu erhalten. — [2]) Wegen dieser Fehlerquellen verweisen wir in Betreff
r übrigen Versuche von Favre auf die Originalmittheilungen: Elektrolyse
n Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure (Compt. rend. **66**, p. 1236 und **73**,
971, vergl. auch **68**, p. 1305*) nach denen die secundäre Wärme W_l bei der
lorwasserstoffsäure negativ, bei den anderen Säuren positiv ist, und die pri-
ären Wärmen 34825, 26192, 15277 wesentlich von den bei directer Synthese

allen §. 1011 bis 1014 citirten Versuchen ist auch zu untersuchen, ob in der That die Polarisation der Smee'schen Kette so constant bleibt, dass man sie bei den auf einander folgenden, zu vergleichenden Beobachtungen als unveränderlich ansehen kann. Die Anwendung einer constanten Kette ist bei derartigen Versuchen sehr wünschenswerth, wobei freilich die Schwierigkeit obwaltet, sie so einzurichten, dass ihre Wärmeabgabe an das Calorimeter genügend schnell vor sich geht. Auch ist darauf zu achten, dass in den Zersetzungszellen stets das Maximum der Polarisation eintritt, was bei Anwendung der Säule von 5 Smee'schen Elementen, wie bei den Versuchen von Favre kaum immer zu erwarten ist.

Eine sorgfältige Wiederholung dieser meist ziemlich unsicheren Resultate ist demnach sehr wünschenswerth.

1015 Im Vorhergehenden haben wir die den gesammten chemischen Processen in der Zersetzungszelle entsprechenden primären und secundären Wärmeverhältnisse und elektromotorischen Kräfte betrachtet. Wir müssen jetzt untersuchen, in wie weit dieselben mit den einzelnen zu specialisirenden chemischen Vorgängen im Zusammenhange stehen, wie wir sie auch schon §. 958 im Allgemeinen angedeutet haben.

Wir wollen diese Verhältnisse nur noch an einem Beispiele näher erörtern, bei der Zersetzung von verdünnter Schwefelsäure zwischen Platinelektroden. Das Maximum der dabei auftretenden Polarisation ist 2,33 D, welches mithin dem Verbrauche einer Wärmemenge von 2,33 $\times$ 25065 = 58401 Cal.[1]) für die Zersetzung eines Aequivalentes des Elektrolytes H_2SO_4 entspricht. Bei Einfügung des Voltameters in ein Calorimeter ist indess die gesammte in demselben abgegebene Wärme (abgesehen von der nach dem Joule'schen Gesetz erzeugten) gleich 34500. Diese Wärmemenge ist gleich der Verbindungswärme von 1 Aeq. gasförmigem Wasserstoff und 1 Aeq. gasförmigem Sauerstoff zu flüssigem Wasser. Das äusserlich sichtbare Resultat der Elektrolyse, wie es sich nach fertig hergestellter Polarisation ergiebt, ist ganz dem entsprechend die Trennung und Abscheidung von 1 Aeq. gasförmigem Sauerstoff und Wasserstoff und die Verdünnung der Schwefelsäure an der negativen und Concentration an der positiven Elektrode, welche letzteren beiden Vorgänge sich in ihrer thermischen Wirkung gerade compensiren.

Der eigentliche primäre elektrolytische Process ist aber ein anderer. Ein Aequivalent Schwefelsäure H_2SO_4 wird zunächst primär in 1 Aeq.

---

der Säuren erhaltenen (41262, 29677, 14312) abweichen; Elektrolyse der Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure, Uebermangansäure, rauchender Salpetersäure, unterchlorichter Säure (Compt. rend. **73**, p. 936) der Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Schwefelsäure (Compt. rend. **73**, p. 1085*); Elektrolyse von Gemischen von Schwefelsäure mit Zink- und Kupfervitriol (Compt. rend. **73**, p. 1186, 1871*); Elektrolyse von einfach und doppelt kohlensaurem Kali (Compt. rend. **78**, p. 1678, 1874*).

[1]) Nach den früheren Angaben 2,33 $\times$ 23900 = 55687 Cal.

Wasserstoff und 1 Aeq. SO_4 zerlegt. An der positiven Elektrode wirkt SO_4 auf das umgebende Wasser; nach der Formel $SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$ regenerirt sich die zersetzte H_2SO_4; die verbrauchte Wärme wird wieder gewonnen und es bleibt allein die zur Zerlegung von H_2O verbrauchte Wärme übrig.

Wir wollen zunächst die Wärmemenge vernachlässigen, welche erforderlich ist, um das flüssige Wasser in denselben gasförmigen Aggregatzustand überzuführen, in welchem sich die Gase Sauerstoff und Wasserstoff befinden. Dann werden bei der Bildung des gasförmigen Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff erst ein Molecül Sauerstoff und wahrscheinlich auch zwei Molecüle Wasserstoff in ihre Atome zerlegt, wozu eine bestimmte Wärmemenge $2W_{(\mathrm{H,H})}$ und $W_{(\mathrm{O,O})}$ erforderlich ist, dann vereinen sich die freien Atome, wobei eine Wärmemenge $2W_{(\mathrm{H_2O})}$ erzeugt wird. Die gesammte Bildungswärme eines Aequivalents Wasser wäre demnach $W = W_{(\mathrm{H_2,O})} - W_{(\mathrm{H,H})} - \frac{1}{2}W_{(\mathrm{O,O})} = 34500$ Cal., während bei der primären Zerlegung des Wassers bei dem elektrolytischen Processe die Wärme $W_{(\mathrm{H_2,O})}$ verloren wird, welche also wesentlich grösser ist. Würden die Gase in diesem Zustande, dem status nascendi, auf den Elektroden verweilen, so muss demnach die Polarisation viel grösser sein, als der Wärmemenge $W = 34500$ Cal. entspricht. So hat Macaluso beim Wasserstoff (und Chlor) in den ersten Momenten nach der elektrolytischen Abscheidung auf Platin einen sehr hohen Polarisationswerth gefunden. — Dann können sich die in Atomen primär abgeschiedenen Gase zu anderen Molecülen, als den gewöhnlichen zweiatomigen Gasmolecülen vereinen, wie der Sauerstoff zu Ozon, welches stärker elektromotorisch wirkt. Auch wenn die Gase, wie namentlich der Wasserstoff, durch die Occlusion in feste Form übergeführt werden, wobei sie sich freilich wieder bei ihrer Verbindung vom Platin trennen müssen, muss, wenn sie nachher in diesem Zustande sich bei directer Schliessung des polarisirten Voltameters mittelst des elektrolytischen Processes mit den Ionen der Säure verbinden und somit indirect wieder Wasser bilden, eine grössere Wärmemenge erzeugt werden, als wenn sie sich im gasförmigen Zustande vereinten. Alle diese Umstände können die Polarisation noch bedeutend steigern.

Entweichen die im statu nascendi elektrolytisch entwickelten Gase und wandeln sich nach ihrer Lostrennung von den Elektroden wieder in den gewöhnlichen Zustand um, so werden die Wärmemengen $2W_{(\mathrm{H,H})}$ und $W_{(\mathrm{O,O})}$, so wie etwa die Umwandlungswärme des Ozons u. s. f. in gewöhnlichen Sauerstoff wiedergewonnen und die Summe dieser „localen" Wärme und der primären, der Polarisation entsprechenden ist der Verbindungswärme $W = 34500$ Cal. gleich[1]).

---

1) Slouguinoff (J. der St. Petersb. phys. chem. Ges. [2] 13, p. 1, 1881*; Beibl. 6, p. 120*) nimmt an, dass die Differenz der der Polarisation von Platinelektroden mit Wasserstoff *und Sauerstoff* entsprechenden und der Bildungswärme

1016 Sind die Elektroden statt von Platin, von anderem Metalle, so kann, selbst wenn die Ionen sich nicht mit ihnen direct verbinden, durch verschieden starke Occlusion, verschieden starke Umwandlung derselben in die gewöhnlichen Zustände auf ihrer Oberfläche die Polarisation ganz andere Werthe annehmen, als am Platin (vgl. §. 773 u. f.).

Bei höheren Temperaturen werden grössere Mengen der Gase aus dem activen Zustande in den gewöhnlichen übergeführt, auch ist wohl die Occlusion im Platin kleiner, die Polarisation nimmt ab[1]).

Können sich die Metalle mit den Ionen verbinden, so subtrahirt sich die Verbindungswärme von der zur Herstellung der Polarisation ohne diesen Einfluss erforderlichen Trennungswärme der Ionen, die Polarisation wird geringer.

Deshalb tritt bei Kupfer-, Eisen-, Quecksilberelektroden eine Zersetzung bei einer viel geringeren primären elektromotorischen Kraft auf, als bei Platinelektroden.

Wir haben schon §. 888 ausgeführt, dass, wenn die Lösung Stoffe enthält, die den Strom nicht leiten und das eine oder andere der polarisirenden Gase zerstören, dieselben an der Strombildung selbst keinen Antheil haben; es verschwindet dann eben nur mehr oder weniger die Polarisation durch die Zerstörung des betreffenden Gases und die Gesammtpolarisation erscheint kleiner.

1017 Die local erzeugte Wärme beim Entweichen des Wasserstoffs und des Sauerstoffs am Platin hat Bosscha[2]) direct gemessen, indem er einmal die elektromotorische Kraft A eines Grove'schen Elementes bestimmte, in welchem die Salpetersäure durch verdünnte Schwefelsäure ersetzt war, so dass sich an der Platinplatte Wasserstoff abschied; und zweitens in den Schliessungskreis einer Säule von drei Daniell'schen Elementen ein Grove'sches Element einsetzte, in welchem das Zink und die verdünnte Schwefelsäure durch Kupfer und Kupfervitriollösung ersetzt war, so dass sich an der Platinplatte desselben Sauerstoff abschied. Nach Abzug der elektromotorischen Kraft $3D$ der

---

des gewöhnlichen Wassers 55 783 — 34 500 = 21 283 der zur Lostrennung eines Atoms Sauerstoff aus einem Molecül Wasser gleich ist, also der doppelte Werth 42566 gleich der Bildungswärme eines Moleculs aus seinen zwei Atomen, wobei die sehr unwahrscheinliche Annahme gemacht wird, dass bei der Zersetzung von Wasser H_2O ein Molecül (HH) unzersetzt sich mit einem Atom O verbinde und die Absorptionswärme, oder, wie gesagt wird, Oxydationswärme des Platins (7500 nach Berthelot) vernachlässigt wird. Die Polarisation durch den elektrolytischen Wasserstoff soll nur der Absorption von einem Molecül (HH) | Wasserstoff durch Platin entsprechen (der Wärmemenge 26 280), wobei wieder die oben erwähnte fragliche Hypothese gemacht wird, dass der Wasserstoff sofort in Molecülen, der Sauerstoff in Atomen bei der Elektrolyse abgeschieden wird. Die Absorptionswärme von 1 g Wasserstoff durch Platin ist nach Favre 23000.

[1]) Nicht weil sich weniger Wasserstoffsuperoxyd bildet (s. weiter unten).

[2]) Bosscha, Pogg. Ann. 105, p. 396, 1858*. Die Zahlenwerthe sind auf die von Thomsen gefundenen umgerechnet.

Daniell'schen Elemente ergiebt sich die elektromotorische Kraft B der letzteren Combination.

Setzt man die bei Auflösung und Abscheidung eines Aequivalentes Zink oder Kupfer in den Ketten erzeugten primären Wärmemengen gleich W_a, W_b, W_d, so sind dieselben den elektromotorischen Kräften proportional. Sind $(\mathring{H} - H)$ und $(\mathring{O} - O)$ die Wärmemengen, welche beim Uebergange eines Aequivalentes Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Zustande, in welchem sie an den Elektroden abgeschieden werden, in den Zustand auftreten, in welchem sie entweichen; werden ferner vom Sauerstoff α, vom Wasserstoff β Theile in dieser Weise umgewandelt, so sind die obigen Wämemengen (Aequivalentformeln):

$$W_a = [(Zn\,SO_4) - (HO) - \beta(\mathring{H} - H)] = 0{,}316\ W_d$$
$$W_b = [(HO) + \alpha(\mathring{O} - O) + (Cu\,SO_4) - (HO)] = 1{,}697\ W_d$$
$$W_d = (Zn\,SO_4 - Cu\,SO_4) = W_d$$

Der Werth W_d ist nach Thomsen gleich 25065 Wärmeeinheiten. Da sich nun die bei der directen chemischen Bildung von 1 Aeq. $Zn\,SO_4$ und 1 Aeq. $Cu\,SO_4$ erzeugten Wärmemengen wie $53:28 = 1{,}88:1$ verhalten, so ist

$$(Zn\,SO_4) = \frac{1{,}88}{0{,}88}\ W_d = 52320, \quad (Cu\,SO_4) = \frac{1}{0{,}88}\ W_d = 28470.$$

Subtrahirt man den zweiten Werth von W_b und den ersten, sowie die bei der Bildung von 1 Aeq. Wasser erzeugte Wärmemenge von W_a, so erhält man

$$\beta(\mathring{H} - H) = 9900$$
$$\alpha(\mathring{O} - O) = 14060\ [1]).$$

Da die Werthe $\beta(\mathring{H} - H)$ für verschiedene Metalle verschieden 1018
sind, so entsprechen ihnen auch verschiedene an den betreffenden negativen Elektroden entwickelte locale Wärmemengen. Deshalb beobachtete auch Thomson [2]), dass in einem Voltameter mit einer negativen Elektrode von Zink eine grössere Wärmemenge erzeugt wird, als mit einer negativen Elektrode von Platin. — Dasselbe Resultat erhielt Bosscha mit grösserer Sicherheit, als er in einen Stromkreis zwei Voltameter einschaltete, und abwechselnd in das erste eine Platinplatte, in das zweite eine Zinkplatte oder eine sehr stark amalgamirte Kupferplatte als negative Elektrode oder umgekehrt einsetzte. Die Stromintensität blieb dabei constant. Jedoch zeigte im ersten Falle das erste Voltameter beim Einsenken eines Thermometers eine geringere Erwärmung als im zweiten.

[1]) Bosscha, Pogg. Ann. **103**, p. 487*, **105**, p. 396, 1858*. Andere Berechnungen desselben Physikers aus den Versuchen von Lenz und Saweljew sind wegen der Mängel der letzteren nicht maassgebend. — [2]) W. Thomson, Arch. des Sc. phys. et nat. **24**, *p. 171*; Fortschritte der Physik* 1853.

1019 Je nachdem der Werth $\beta(\mathring{H} - H)$ oder der entsprechende für die Umwandlung des Sauerstoffs an der positiven Elektrode $\alpha($ an der einen oder anderen Elektrode eines Voltameters bedeutend ist auch die daselbst stattfindende Erwärmung grösser. Meist ist die positive Elektrode wärmer, und nur wenn z. B. an derselben Polarisation besteht, tritt das Entgegengesetzte ein.

In einem Voltameter mit zwei Platinelektroden steigt in der Zeit des Durchleitens des Stromes die Temperatur an der positiven trode schneller an [1]), später ist der Zuwachs der Temperatur an Elektroden nahezu gleich, indem die Polarisation an denselben ver den schnell ihr Maximum erreicht [2]).

Bei Umkehrung des Stromes fällt an der nunmehr negativen trode die Temperatur sehr stark, aber nur kurze Zeit. Bei Anwe von Chlorwasserstoffsäure steigt bei Umkehrung des Stromes da anfangs die Temperatur an beiden Elektroden. Die andauernd scheinung ist so schwach, dass ihre Richtung zweifelhaft ist [3]).

1020 Setzt man ein Voltameter in ein Calorimeter und bestimm während der Entwickelung von 1 Aeq. Wasserstoff und Sauerst demselben erzeugte Wärme, so findet man sie gerade so gross, w Wärme, welche in einem Drahte entwickelt wird, der, an Stell Voltameters eingeschaltet, den Strom ebenso stark schwächt, wi Polarisationsstrom des Voltameters; welche Wärmemenge um die b Verbindung von 1 Aeq. gewöhnlichem Wasserstoff mit Sauerstoff erz Wärme vermindert werden muss [4]). — Diese Erscheinung bietet doppelte Eigenthümlichkeit. Zuerst sollte der auf die Entwickelun Gase verwendete Wärmeverlust nicht in dem Voltameter allein auft sondern in dem ganzen Schliessungskreise der Säule sich beme machen, da der Polarisationsstrom denselben ganz durchfliesst.

Ist indess die elektromotorische Kraft der Kette E, die elekt torische Kraft der Polarisation im Voltameter p, der Widerstan Schliessung mit Ausschluss des Voltameters R, der Widerstand de tameters r, der Widerstand des an seine Stelle gesetzten Drahtes ist die Intensität i des Stromes bei Einschaltung des Voltameter bei Einschaltung des Drahtes

$$i = \frac{E - p}{R + r}; \quad i = \frac{E}{R + \varrho},$$

also bei der Elimination von R:

$$\varrho = \frac{p}{i} + r.$$

---

[1]) Bouty, Compt. rend. 89, p. 146, 1879*; Beibl. 3, p. 808*. — Over de electrische warmte etc. Dissertation. Utrecht 1854*. — [3]) B l. c. — [4]) Woods, Phil. Mag. [4] 2, p. 271, 1851*; auch Kiechl, Wiene 60, [2] p. 123, 1869*.

Ist der Widerstand der Leiter sowie die Stromintensität in absolutem Maasse gemessen, so sind die in dem Drahte r und dem Voltameter durch den Strom während der Zeiteinheit entwickelten Wärmemengen

$$w_r = \frac{i^2 r}{a}; \quad w_\varrho = \frac{i^2 \varrho}{a} = \frac{ip}{a} + \frac{i^2 r}{a},$$

wo a das mechanische Wärmeäquivalent bezeichnet. Die Differenz ip/a beider Wärmemengen, also die im Voltameter verlorene Wärme ist aber gerade gleich der Wärmemenge, welche durch die Verbindung der die Polarisation erzeugenden Gase in dem Voltameter hervorgebracht wird, wie es auch das Experiment ergiebt.

Ferner sollte im Voltameter der Wärmeverlust der Verbrennungswärme der im activen Zustande von einander geschiedenen Gase entsprechen. Indess entweichen nur äusserst geringe Mengen derselben wirklich in diesem Zustande aus dem Apparate; die grössten Mengen gehen schon in demselben in den gewöhnlichen Zustand über; die dabei erzeugte Wärme bleibt, wie wir schon erwähnten, im Apparate selbst[1]).

Nach dem Vorhergehenden sollte eigentlich ein Strom, der durch eine 1021
geringere elektromotorische Kraft geliefert wird, als diejenige ist, welche der Verbindungswärme von 1 Aeq. Wasser 34500, oder wenn man die der Polarisation äquivalenten Wärme nehmen will, etwa 56000, entspricht, d. h. eine elektromotorische Kraft von $34500/25065 = 1{,}38\,D$ oder von $56000/25065 = 2{,}33\,D$, verdünnte Schwefelsäure nicht zersetzen können. Durch die Versuche von Bartoli u. A. ist indess auf das Entschiedenste nachgewiesen, dass selbst bei den schwächsten elektromotorischen Kräften Gase sich auf den Elektroden abscheiden. Wenn dies dem angeführten Satze zu widerstreiten scheint, so kann man doch, wie wir bereits §. 847 kurz andeuteten, im Anschluss an die kinetische Theorie der chemischen Dissociation annehmen, dass, wenn die Ionen eines Elektrolyts, z. B. H und Cl, an einander vorbei oscilliren, dies mit verschiedener Geschwindigkeit geschieht. Die mittlere Geschwindigkeit v ist diejenige, welche der chemischen Verbindungsenergie entspricht. In einzelnen Molecülen können sich aber die Ionen schneller, in anderen langsamer bewegen, ja es können diese Bewegungen so schnell sein, dass einzelne wenige Molecüle beständig dissociirt, dafür andere gebildet werden. Die Zahl dieser Molecüle ist um so kleiner, je weiter sich die Geschwindigkeit der Ionen von der mittleren entfernt. Dann kann schon durch die kleinste elektromotorische Kraft eine geringe Zahl der Molecüle des Elektrolyten zersetzt werden, deren Atome eben schon sehr nahe dem Dissociationspunkte sind.

Ein sehr kleiner Theil dieser Gase kann entweichen. Mit dem grösseren beladen sich die Elektroden bis zu einer solchen Dichtigkeit, dass

[1]) Bosscha, Pogg. Ann. 101, p. 535, 1857*.

die elektromotorische Kraft gegen die Flüssigkeit der des zersetzenden Stromes gleich wird und der Strom, wenn auch nicht ganz (wegen der allmählichen Auflösung der elektrolytisch entwickelten Gase), so doch fast aufhört. Erst wenn die elektromotorische Kraft des Stromes grösser wird, also der Polarisation der völlig mit den elektrolytischen Gasen gesättigten Elektroden entspricht, findet die lebhaftere dauernde Zersetzung unter sichtbarer Gasentwickelung statt[1]).

1022 Man hat nun wohl beobachtet, dass etwa von der elektromotorischen Kraft 1,5 bis 1,6 D der stromliefernden Kette an eine sichtbare Wasserzersetzung auftrat und von da an die Polarisation hinter der Kraft der Kette zurückblieb, und hat daraus geschlossen, dass die zur Zersetzung des Wassers wirklich erforderliche Kraft gleich 1,38 D wäre und der Verbindungswärme des gewöhnlichen Sauerstoffs und Wasserstoffs entspräche. Der grössere Werth des Polarisationsmaximums sollte der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd entsprechen[2]). Einmal zeigt sich indess, wie erwähnt, die Wasserzersetzung schon bei viel schwächeren Kräften, dann ist, wenn etwa im Wasser Luft gelöst ist, welche den polarisirenden Wasserstoff entfernt, das Polarisationsmaximum kleiner, ferner wird wegen der allmählichen Auflösung der elektrolytisch entwickelten Gase kaum die Polarisation bei schwächeren elektromotorischen Kräften der elektromotorischen Kraft der polarisirenden Kette ganz gleich, und endlich ist Wasserstoffsuperoxyd nach den Versuchen von Schöne kein Elektrolyt; es nimmt also an der Strombildung nicht Antheil. Entsteht Ueberschwefelsäure an der positiven Elektrode, so ist kaum zu erwarten, dass die Polarisation durch dieselben so stark vermehrt werden sollte.

Die oben gegebenen Erklärungen dürften also wohl ihren Werth behalten.

1023 Bei Abscheidung anderer Gase als Sauerstoff und Wasserstoff an den Elektroden treten ähnliche Verhältnisse ein.

Werden z. B. Kohlen- oder Platinplatten in verdünnter Chlorwasserstoffsäure polarisirt, so ist die elektromotorische Kraft Anfangs sehr hoch, sie sinkt aber sehr schnell auf den der Verbindungswärme entsprechenden Werth, so dass die Gase auf den Elektroden bald in den gewöhnlichen Zustand überzugehen und von ihnen wenig energisch festgehalten zu werden scheinen.

1024 Im Gegensatz zu den erwähnten Bedingungen sollen auch bei einer anderen Reihe von Elektrolysen nach den Versuchen von Fr. Exner die Polarisationswerthe den Wärmeäquivalenten der Verbindungswärmen der abgeschiedenen Stoffe entsprechen, also die letzteren nicht in

---

[1]) G. W. Ganz ähnlich auch Bartoli, N. Cimento 11, p. 193, 1882*. — [2]) F. Exner, Wied. Ann. 5, p. 388, 1878*, 6, p. 336, 1878*.

Zuständen abgeschieden werden, als wie wenn sie für sich im
ebildeten Zustande verwendet würden. Dies geschieht nach
ner auch, wenn nicht nur Gase, sondern auch andere Stoffe an
troden erscheinen, deren elektromotorisches Verhalten zugleich
der ersten in Betracht zu ziehen ist.

elektromotorischen Kräfte der Polarisation wurden mit dem
telektrometer gemessen; die Wärmemengen W bei Bildung eines
lents des Elektrolyts sind den Beobachtungen von Thomsen,
lot u. A. entnommen.

stellt Fr. Exner[1]) folgende Werthe der Wärmeprocesse und
obachteten elektromotorischen Kräfte zusammen, denen wir die
llock[2]) gefundenen Werthe mit den von ihm nach den Thom-
n Zahlen berechneten Werthen W/W_d, sowie einige Werthe von
[3]) hinzufügen:

r. Exner, Wied. Ann. 6, p. 353, 1879*. — [2]) Hallock, Wied. Ann.
, 1802*. — [3]) F. Braun, Wied. Ann. 17, p. 619, 1882.

Wärmeprocess	Verbindungs-wärme W	$\frac{W}{W_d}$	Lösung	Elektrom. Kraft	El. Kraft n. Hallock	$\frac{W}{W_d}$ ber.	El. Kraft n. Braun
(Zn, O + ZnO, SO_3 — Cu, O + CuO, SO_3) = W_d*)	24300	—	—	— ††)	—	—	— †††)
(Ag, J)	13800	0,56	AgJ geschm. **)	0,54	—	—	41,0—64,4
(Ag, Br)	22700	0,93	AgBr „ **)	0,90	—	—	72,3—77,0
(Ag, Cl)	29400	1,21	AgCl „ **)	1,17	—	—	83,4—99,0
(H, J)	13200	0,54	HJ	(0,54)	—	—	—
(H, Br, aq)	28400	1,17	HBr	0,86 (1,16)	—	—	—
(H, Cl, aq)	39300	1,61	HCl	1,26 (1,60)	1,54	1,57	—
(Na, Cl) + (H, O) — (Na, O)	49961	2,06	NaCl	1,71 (2,08)	2,17	2,12	—
(Na, Br) + (H, O) — (Na, O)	43868	1,79	NaBr	(1,78)	—	—	—
(Na, J) + (H, O) — (Na, O)	30095	1,24	NaJ	(1,25)	1,48	1,07	—
(K, Cl) + (H, O) — (K, O)	50185	2,06	KCl	(2,04)	—	—	—
(K, Br) + (H, O) — (K, O)	37473	1,54	KBr	(1,55)	—	—	—
(K, J) + (H, O) — (K, O)	22273	0,92	KJ	(1,08)	—	—	—
(Cu, O) + (CuO, SO_3 + x aq)	28076	1,15	$CuSO_4$	1,13	1,18	1,12	—
(Zn, O) + (ZnO, SO_3 + x aq)	52377	2,15	$ZnSO_4$	2,14	2,07	2,12	—
(Cu, O) + (CuO, N_2O_5 + x aq)	26376	1,09	$Cu(NO_3)_2$	1,11	1,16	1,04	—
(Zn, O) + (ZnO, N_2O_5 + x aq)	51100	2,10	$Zn(NO_3)_2$	2,11	—	—	—
(Ag, O) + (AgO, N_2O_5 + x aq)	8200	0,34	$AgNO_3$	0,42	0,75	0,34	—
(H, O) — (Cu, O)	15865	0,65	H_2SO_4 ***) sehr verd.	0,67 (Cu)	—	—	—
(Cu, O) + (CuO, SO_3) — (H, O)	8365	0,34	H_2SO_4 †) concentr.	0,34 (Cu)	—	—	—
(Fe, O_3) — (H, O)	1167	0,04	Wasser	0,04 (Fe)	—	—	—
(H, Cl) — (Cu, Cl)	10340	0,43	verd. HCl	0,42 (Cu)	—	—	—
(H, Cl) — (Ag, Cl)	9900	0,41	verd. H, Cl	0,44 (Ag)	—	—	—

*) Die Differenz der Werthe mit Platin- und Kohlenelektroden entspricht der Verbindungswärme von Pt, Cl = 8262. — **) In einem Porcellantiegel geschmolzen. — ***) Es bildet sich nur Kupferoxyd an der positiven Elektrode. — †) Es entsteht Kupfervitriol. — Die Formeln sind in Aequivalenten geschrieben. — ††) Die nicht bezeichneten Werthe sind mit Platinelektroden, die eingeklammerten mit Graphitelektroden, die mit Cu, Fe, Ag bezeichneten mit Kupfer-, Eisen-, Silberelektroden erhalten. — †††) Mit dem Erstarren wachsend.

Zink in Wasser, verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure ebenso ...n in Salzsäure geben keine Polarisation, da die Wärmewerthe (Zn, O) , O + ZnO, SO_3), (Zn, Cl) sämmtlich grösser als (H, O) sind, sowie —$_2$, Cl_2) > (H, Cl) ist.

Goldelektroden in Wasser geben fast die gleiche Polarisation wie ...tinelektroden.

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist der Schwierigkeit, ganz gleiche Resultate bei der Messung der Pola...ation zu erhalten, um so auffallender, als bei einzelnen Elektrolysen ...h sehr leicht secundäre Producte bilden können, z. B. bei der der ...sserigen Lösungen von Chlorkalium u. s. f., chlorsaures und über...lorsaures Kali, auch der chemisch-thermische Process nicht so auf...fasst zu werden braucht, wie es das Schema ergiebt. Man kann ...nselben bei der Elektrolyse des Chlorkaliums, abgesehen von der er...ähnten secundären Bildung, so schreiben: (K, Cl) + (K, OH) — (H, OH) · (KOH, x aq) + $^1/_2$ [(H, H) — (Cl, Cl)]. Die vorliegenden Versuche ...ürden auch beweisen, dass die Lösungswärme des Kalis in Wasser ...cht in Betracht käme, was mit anderen Erfahrungen nicht über...nstimmt. Auch müsste die Natur der Elektroden, auf denen sich die ...nen abscheiden, gleichgültig für ihre Polarisation sein, was nicht der ...all ist. Ferner stimmen die Beobachtungsresultate von Hallock und ...on Braun nicht mit denen von Exner überein und auch nicht mit ...en aus den Wärmewerthen berechneten elektromotorischen Kräften.

Wie beim Wasser kann selbstverständlich auch bei anderen Körpern 1025
...ne dauernde Zersetzung nur stattfinden, wenn die elektromotorische ...raft der Säule die der Polarisation der Zersetzungszelle übertrifft, ...sp. das Wärmeäquivalent der chemischen Processe in ersterer grösser ...t als in letzterer. Hierüber hat auch Berthelot[1]) eine grössere Ver...ichsreihe angestellt, wobei er indess das sichtbar äusserlich hervor...etende Endresultat der Elektrolyse als maassgebend ansieht. Wir ...ihren nur einige Beispiele an.

Bei der Elektrolyse von schwefelsaurem Kali KSO_4 (Aequivalent...ormel) zwischen Platinelektroden erscheint am negativen Pol H und ...O, n aq, am positiven Pol SO_3 + O. Die Wärmemenge, welche dem ...rocesse (H + O) entspricht, ist 34,5 grosse Cal., die dem Process ...K + O, SO_3 + n aq) entsprechende + 98 Cal., die Wärmemenge ...KO + n aq, SO_3 + n aq) + (H, O) = (15,7 + 34,5) = 50,2. Leitet ...an einen Strom von Säulen von verschiedenen Anzahlen Daniell'...scher und anderer Elemente durch eine Lösung von schwefelsaurem ...ali, so muss die Säule eine elektromotorische Kraft haben, welche einer ...ärmeproduction von 50,2 für das Aequivalent der chemischen Zer...etzung darin entspricht, damit sich aus der Lösung Gas entwickelt.

---

[1]) Berthelot, *Compt. rend.* **93**, p. 661, 1881*, Beibl. **6**, p. 34, 1882*.

Darnach soll der zuletzt erwähnte thermische Process in der Kette vor sich gehen.

Wendet man als negative Elektrode Quecksilber an, so löst sich bei starken Kräften (3 *D*) das Kalium im Quecksilber, bei schwachen (73 bis 68 in Wärmeeinheiten) reagirt es auf das Wasser. In der That wird die zur Zersetzung von ($K + O, SO_3 + n\,aq$) erforderliche Wärme 98 durch die Lösungswärme des Kaliums in Quecksilber (25,7) auf 72,3 heruntergedrückt. Wendet man bei der Zersetzung von schwefelsaurem Wasser als positive Elektrode Kupfer an, so werden bei seiner Oxydation und Lösung zu Sulfat 28,2 Wärmeeinheiten verbraucht und so kann ein Element, dessen Wärmeäquivalent 34,5 — 28,2 = 6,3 ist, das saure Wasser zersetzen.

Die folgenden Wärmemengen entsprechen je nach dem Gange der Elektrolyse der erforderlichen elektromotorischen Kraft bei Auftreten von Gas. $MgSO_4$: 1) Abscheidung von Mg 90,4; 2) von MgO und SO_3 mit H und O 50; 3) H_2O 34,5. Zur Zersetzung mit Gasentwickelung ist eine elektromotorische Kraft erforderlich, welche der ad 2) erwähnten Wärmemenge $W = 50$ entspricht. — $ZnSO_4$: 1) Abscheidung von Zn 53,5; 2) von ZnO und H 46,2; 3) von H und O 34,5. Die wirklich zur Zersetzung erforderliche elektromotorische Kraft entspricht der Wärmemenge $W = 53{,}5$, also dem Processe ad 1). — $CdSO_4$: 1) Abscheidung von Cd 45,1; 2) von CdO und SO_3 sowie H und O 46,4; 3) von H und O 34,5. Die Zersetzung wird durch eine dem Processe 2) entsprechende Kraft ($W = 45{,}1$) hervorgerufen. — $CuSO_4$: 1) Abscheidung von Cu 28,2; 2) von CuO und SO_3, sowie H und O 43,7; 3) von H und O 34,5. Die elektromotorische Kraft zur Zersetzung entspricht der Wärmemenge 28,2 wie bei dem Processe ad 1.

Bei der Zersetzung von Chlorkalium ist der Process nach Berthelot der folgende: Einmal die Trennung von K und Cl (100,8), wovon sich abzieht die Einwirkung von Kalium auf das Wasser mit Bildung von Wasserstoff und Kali (82,3 — 34,5 = 47,8), sowie die Lösung des Chlors (5 — 6), also im Ganzen 46 — 47 Wärmeeinheiten. Zur Zersetzung mit Gasentwickelung ist eine Kette erforderlich, für die $W = 47{,}8$ ist, so dass der letztere Process massgebend ist. Für die Elektrolysen von Bromkalium und Jodkalium sind für die directe Zersetzung in Metall und Metalloid die Wärmemengen 91, resp. 74,7, für dieselben vereint mit der Wirkung der Ionen auf das Lösungsmittel 40, resp. 27, welchen letzteren Werthen auch in der That *W* entsprechen muss.

Complicirtere Verhältnisse treten auf, wenn sich je nach der Stromesdichtigkeit die die Elektrolyse begleitenden Processe ändern, so bei der Elektrolyse von Eisenlösungen, wo, je nach der Stromesdichtigkeit, Eisen oder Wasserstoff an der negativen Elektrode abgeschieden werden kann, bei der von Manganlösungen, wo mehr oder weniger Superoxyd, bei der von Salpeter, wo mehr oder weniger salpetrichtsaures Salz gebildet wird;

der von organischen Salzen, wobei die Processe sehr verschieden laufen können [1]).

Eine weitere Verfolgung dieser Processe im Einzelnen hat weit rwiegend chemisches Interesse [2]).

Dieselben Verhältnisse, wie in einem Voltameter, in welchem durch Strom Gase entwickelt werden, sind auch bei den inconstanten Ket- zu beachten, in denen an der einen oder anderen Elektrode ein Ion Elektrolyten gasförmig entweicht. Ein Beispiel hierfür liefert die nee'sche Kette: Zink, verdünnte Schwefelsäure, Platin oder ein ande- elektronegatives Metall, an welchem sich bei der Schliessung Wasser- ›ff entwickelt. 1026

Schon §. 884 sind die Versuche von Beetz angeführt, welche durch accari und Guglielmo bestätigt worden sind [3]), wonach die elektro- otorische Kraft E dieser Elemente sowohl vor dem Schliessen, als nach emselben je nach dem elektronegativen Metall verschieden sind, ob- leich der äusserlich sichtbare Process in allen Fällen der gleiche ist. ie ist also nicht äquivalent der bei Auflösung des Zinks in verdünnter chwefelsäure entwickelten Wärme ($E = 17800/24300\, E_d = 0{,}732\, E_d$), ondern vor der Schliessung grösser, nach derselben event. kleiner als iesem Werthe entspricht, gerade wie wenn das negative Metall, z. B. latin, von aussen her mit Wasserstoff beladen wird [4]).

---

[1]) Vergl. Berthelot, Compt. rend. 93, p. 757, 1881*, Beibl. 6, p. 119*. —) Siehe auch Berthelot, Compt. rend. 94, p. 1557, 95, p. 11, 1882*; Beibl. , p. 690*. Tommasi, Compt. rend. 94, p. 1407, 1521, 1709, 95, p. 81, 174, 89, 1882*; Beibl. 6, p. 692*. — [3]) S. auch die Zahlen von Fromme §. 779. —) Die im Text erwähnte Behauptung von F. Exner (Wied. Ann. 10, p. 265, 880*), dass die 0,732 D übersteigende Kraft des Smee'schen Elementes (mit latin) von dem in der Lösung absorbirten Sauerstoff bedingt war, ist von accari und Guglielmo (l. c., §. 884) durch Anwendung von völlig aus- ekochter Säure oder durch den Nachweis widerlegt, dass nach langem Durchleiten ines Stromes, welcher den Sauerstoff verzehren musste, die elektromotorische Kraft ait zunehmendem Widerstande über 0,73 stieg und durch ein Hindurchleiten edes beliebigen indifferenten Gases, Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff, in der Nähe der negativen Elektrode vermehrt werde. Ebenso fand später Hallock l. c., §. 1024) nach langer Schliessung eines solchen Elementes und Auskochen ie elektromotorische Kraft grösser als 0,732. Auch die Annahme von Exner, ass die Diffusion von Zinkvitriol von der Zinkplatte zum negativen Metall die lektromotorische Kraft vermindert, wird durch den chemischen Nachweis der bwesenheit desselben daselbst nach der Abnahme der Kraft widerlegt (Nac- ari und Guglielmo und wiederholt Hallock).

Fünftes Capitel.

Theorie der Elektrolyse.

1027 In Folge der in den vorhergehenden Abschnitten mitgetheilten Versuche sind für den Vorgang der Elektrolyse folgende allgemeine Sätze festgestellt:

1) Die Elektrolyse geschmolzener Elektrolyte und der wässerigen resp. alkoholischen Lösungen derselben geschieht nach denselben Gesetzen; in letzteren wird fast ausschliesslich primär der gelöste Elektrolyt zersetzt, so dass in beiden Fällen die rein primären Erscheinungen die gleichen sind.

2) Diese primären Vorgänge sind von der Stromesdichtigkeit und den durch die chemischen Reactionen bedingten secundären Aenderungen der Elektroden, der elektrolysirten Substanz und der Ionen unabhängig.

3) Die einfachen binären Verbindungen (Chlorblei) werden durch den Strom in gleiche Aequivalente ihrer Bestandtheile zerlegt, welche sich nur an den Elektroden abscheiden.

4) Die anderen salzartigen Verbindungen, welche ihre Bestandtheile durch doppelte Wahlverwandtschaft mit den Bestandtheilen jener einfachen Verbindungen austauschen können, sind gleichfalls Elektrolyte; ihre Ionen sind eben diese sich austauschenden Bestandtheile.

5) Die Gewichtsmengen der Ionen der letzteren Substanzen, welche durch einen Strom abgeschieden werden, der gleichzeitig ein Aequivalent der einfacheren Verbindungen zersetzt, sind die Mengen, welche sich bei dem Processe der doppelten Wahlverwandtschaft mit den Bestandtheilen eines Aequivalents jener Verbindungen austauschen. So sind also für die elektrolytischen Vorgänge die Oxyde Fe_2O_3, Cu_2O als nach der Formel feO, cuO, die Chloride Fe_2Cl_3, Al_2Cl_3 u. s. f. nach der Formel $feCl$, $alCl$ zusammengesetzt zu betrachten, wo $fe = {}^2/_3 Fe$, $cu = 2Cu$, $al = {}^2/_3 Al$ ist, und elektrolysiren sich demnach wie binäre Verbindungen.

In den Sauerstoffsalzen ist hiernach im negativen Ion die Säure d der Sauerstoff, sei es in gleichen ($K + [SO_3 + O]$) oder ungleichen + [$^1/_2 PO_5 + O$]) Aequivalentmengen gepaart. Auch Schwefelurehydrat, Jodsäurehydrat elektrolysiren sich nach der Aequilentformel $H + (SO_3 + O)$ und $H + (IO_5 + O)$.

In den eigentlichen Doppelsalzen, welche sich im Wasser nicht in re Bestandtheile zerlegen, ist in dem negativen Ion mit diesen Stoffen och eins der beiden verbundenen Salze gepaart, z. B. $Na + (^1/_2 PO_5$ - $HO + O)$, $K + (AgCy + Cy)$, $K + (^1/_2 FeCy + Cy)$, u. s. f.

In anderen Verbindungen kann mit dem positiven Ion ein anderer toff gepaart sein, so z. B. der Wasserstoff mit Ammoniak in [$(H + NH_3)$ + Cl], mit Morphin in [$(H + C_{34}H_{19}NO_6) + Cl$].

Auch einzelne Oxyde können das positive Ion bilden, z. B. das Raical Uranyl im Chloruranyl $(U_2O_2) + Cl$[1]).

---

[1]) Die verschiedenen Gruppen der Elektrolyte sind zuerst von Daniell und Miller aufgestellt worden. Sie unterscheiden zwei Hauptclassen:

1) Elektrolyte, welche gleiche Aequivalente der verbundenen Ionen enthalten. Diese zerfallen in:

a. Elektrolyte mit einfachem negativen und einfachem positiven Ion, z. B. KI, HCl, AgCl.

b. Elektrolyte mit einfachem negativen und zusammengesetztem positiven Ion, z. B. $NH_4 + Cl$.

c. Elektrolyte mit einfachem positiven und zusammengesetztem negativen Ion, zu denen auch die Hydrate der Sauerstoffsäuren gehören, also $K + (SO_3 + O)$, $Na + (NO_5 + O)$, $H + NC_2$, $H + (SO_3 + O)$ u. s. f.

d. Elektrolyte mit zusammengesetzten positiven und negativen Ionen, z. B. $NH_4 + (SO_3 + O)$.

2) Elektrolyte aus mehreren Aequivalenten des positiven Ions und einem Aequivalent eines zusammengesetzten negativen Ions, z. B. $K_2 + FeCy_3$, $Na_3 + (PO_5 + O_3)$. Diese Elektrolyte werden nach den Versuchen von Hittorf indess in 1 Aeq. Metall und $1/n$ Aeq. Anion zersetzt.

Es wird hierbei angenommen, dass der aus Sauerstoffsalzen sich ausscheidende Complex der Säure und des Sauerstoffs ein besonderes Radical bilde, welches bei seiner Ausscheidung in seine Bestandtheile zerfalle. Es ist dann z. B. $SO_3 + O = SO_4$ = Oxysulfion, $NO_5 + O = NO_6$ = Oxynitrion, $C_2O_3 + O = C_2O_4$ = Oxyoxalion, und die Elektrolyse der Sauerstoffsalze geht, wie die der Haloidsalze, durch Trennung des Metallradicals von dem zusammengesetzten (Oxy-) Radical vor sich.

Man darf hierbei nicht die Radicale mit den gleich zusammengesetzten, schon bekannten Verbindungen verwechseln. Denn z. B. bei der Elektrolyse von oxalsaurem Kali treten an der positiven Elektrode nicht 2 Aeq. Kohlensäure auf, sondern Oxalsäure und Sauerstoff, und nur secundär bildet sich eine geringe Menge Kohlensäure durch Verbindung beider. Das Oxyoxalion, C_2O_4, zerfällt also bei der Abscheidung in $C_2O_3 + O$ und nicht in $2CO_2$.

Eine Schwierigkeit bietet die Phosphorsäure in ihren drei Modificationen, denn man müsste entsprechend drei Oxyphosphionradicale annehmen und zwar wäre z. B. das dreibasische phosphorsaure Natron = $3 Na + PO_8$, das zweibasisch phosphorsaure Natron = $2 Na + PO_7$, das einbasische phosphorsaure Natron = $1 Na + PO_6$.

Dass diese Annahmen nicht richtig sind, vielm[illegible] d in 1 Aeq. Metall und die mit diesem einen Aequival[illegible] tiven Ions zerfallen, ist von Hittorf gezeigt [illegible] Text aufgestellten Sätze ergeben.

Die Verbindungen: SO_3, geschmolzene BO_3, IO_5, wasserfreie CrO_3, $SnCl_2$, SnI_2 u. s. f. isoliren und sind Nichtelektrolyte. Die wasserfreien Säuren HCl u. s. f. isoliren ebenfalls; ebenso auch Bromjod, Chlorjod u. s. f. In Betreff der Ionen des KOH u. s. f. siehe §. 611. Antimonoxyd und Wismuthoxyd im geschmolzenen Zustande werden zersetzt; sie verhalten sich wie (feCl). — Die Verbindungen des Aethyls, Methyls u. s. f. mit Sauerstoff, Chlor u. s. f. sind Isolatoren und Nichtelektrolyte.

6) Werden mehrere Elektrolyte hinter einander geschichtet, so werden ihre Ionen beim Hindurchleiten des Stromes an den Elektroden und an der Trennungsfläche ausgeschieden. Die daselbst auftretenden Ionen verbinden sich, so dass keines von ihnen frei wird. Man kann hierdurch zuweilen die Ionen der Verbindungen bestimmen.

7) In Gemischen von Elektrolyten theilt sich der Strom je nach ihren Gewichtsmengen und relativen Leitungsfähigkeiten zwischen denselben. Da also Wasser sehr schlecht leitet, durchfliesst in wässerigen Lösungen von Salzen der Strom fast nur das Salz.

8) Ausser der Abscheidung der Ionen beobachtet man eine Anhäufung des (gelösten) Elektrolyten an der einen oder anderen Elektrode.

9) Ferner wird in Lösungen von Elektrolyten durch enge Oeffnungen nicht nur der Elektrolyt, sondern die ganze Lösung desselben in der Richtung des Stromes (selten entgegen derselben) fortgeführt. In der Lösung suspendirte Theilchen fein vertheilter Körper zeigen gleichfalls eine solche Bewegung.

1028 Wollen wir hiernach die allgemeinen Eigenschaften feststellen, welche die Elektrolyte charakterisiren, so begegnen wir grossen Schwierigkeiten.

Man hat wohl gesagt, dass zunächst die „binären" Verbindungen oder auch die „Salze" durch den Strom zersetzt würden. Indess ist bei genauerer Betrachtung der Begriff der binären Verbindungen gerade aus der Eigenschaft dieser Substanzen abgeleitet, durch den Strom in zwei Bestandtheile zu zerfallen. Ebenso ist der Begriff eines Salzes sehr unbestimmt und es ist ganz der Willkür überlassen, ob man Verbindungen wie Chloräthyl, Bromäthyl u. s. f. als binäre Verbindungen oder Salze definiren will oder nicht. Dass hier der mit dem Chlor, Brom u. s. f. verbundende Bestandtheil zusammengesetzt ist, kann nicht entscheidend sein, da ja auch allgemein als Salze anerkannte Verbindungen, wie z. B. die des Uranyls, einen solchen zusammengesetzten Bestandtheil besitzen.

Hittorf hat deshalb auf empirischem Wege die Elektrolysirbarkeit der Körper dadurch zu charakterisiren versucht, dass er als Elektrolyte allgemein solche Körper definirte, welche ihre Bestandtheile durch doppelte

Wahlverwandtschaft mit den Bestandtheilen einfacher, aus zwei Elementen bestehender binärer Verbindungen austauschen können, welche Bestandtheile der Ionen sind. Dies gilt zunächst von den Salzen im gewöhnlichen Sinne. Andere Körper, bei denen dieser Austausch nicht stattfindet, wie SO_3, BO_3, IO_5, CrO_3, $SnCl_2$, SnI_2, sind Nichtelektrolyte. — Indess giebt z. B. Propylchlorid mit Aluminiumjodid ganz ebenso Propyljodid und Aluminiumchlorid und giebt Propyljodid mit Quecksilberchlorid ganz ebenso Propylchlorid und Quecksilberjodid, wie z. B. Quecksilberchlorid und Jodsilber bei der Digestion Quecksilberjodid und Chlorsilber liefern. Man würde also obige Verbindungen als Elektrolyte zu bezeichnen haben, während sie es doch factisch nicht sind. Wollte man hier die Nichtelektrolysirbarkeit des Propylchlorids und -jodids darauf zurückführen, dass dieselben ihre Bestandtheile mit denen der genannten Salze nur bei höheren Temperaturen und nur schwierig austauschen können, so würde dies doch nur ein quantitativer Unterschied von dem Verhalten der Salze sein.

Andere Körper tauschen mit den Salzen solche Bestandtheile aus, 1029
welche nach allen Erfahrungen nicht als ihre Ionen gelten können, so z. B. verwandeln sich Chlor- oder Bromessigsäure oder deren Aether durch Behandeln mit Jodkalium in die entsprechenden Jodverbindungen unter Abscheidung von Chlorkalium. Jene Verbindungen sind aber sicher nicht als binäre Verbindungen von Chlor, Brom, Jod mit $C_2H_3O_2$ u. s. f. anzusehen.

Umgekehrt tauschen einzelne Körper, welche wir als binäre Verbindungen anzusehen gewohnt sind, ohne Weiteres ihre Bestandtheile mit entschieden als Salze definirten Verbindungen aus und sind trotzdem Isolatoren und Nichtelektrolyte, so z. B. flüssige Chlorwasserstoffsäure, die nach Gore aus kohlensauren Salzen Kohlensäure entwickelt [1]); ebenso wasserfreie Blausäure.

Ferner werden Körper wie Molybdänsäureanhydrid elektrolysirt, die sicher nicht den Salzen angehören. In wie weit dies beim Ammoniak, Benzamid u. s. f. der Fall ist, wie Bleekrode beobachtet hat, bedarf noch weiterer Untersuchungen [2]).

Jedenfalls ist hiernach eine Zusammenfassung der Elektrolyte unter 1030
einem gemeinsamen Gesichtspunkte noch nicht wohl möglich. Für viele schlecht leitende Körper HCl, HCy, viele organische Verbindungen steht die Entscheidung noch aus, ob sie nicht doch primär elektrolysirbar sind, wie es nach den Versuchen von Gladstone (§. 696) den Anschein hat. Bei ihrer äusserst schlechten Leitungsfähigkeit kann nur bei einer sehr grossen Potentialdifferenz an ihren Enden ein durch äusserst empfindliche

---

[1]) Vergl. Bleekrode, Wied. Ann. 6, p. 247, 1879*. — [2]) Vergl. Hittorf, Wied. Ann. 4, p. 374, 1878*.

Hülfsmittel erkennbarer Strom durch sie hindurchgehen und bei einer solchen erfolgt schon eine Entladung durch mechanische Fortführung der Elektricität mit den geladenen Flüssigkeitstheilchen (Convection) oder eine Durchbrechung der Flüssigkeit in einem Funken. Auch wenn bei so grossen Potentialdifferenzen wirklich eine Elektrolyse und Abscheidung der Ionen jener Körper an den Elektroden erfolgt, lässt sich die dadurch entstehende Polarisation eben wieder wegen des grossen Widerstandes der Flüssigkeit nicht nachweisen; bei Verbindung der Elektroden mit einem Galvanometer kann die Nadel desselben in Folge der elektrostatischen Ladung der wie eine Leydener Flasche wirkenden Zersetzungszelle ausschlagen.

1031 Auch die Ionen lassen sich nicht immer mit voller Sicherheit feststellen, wie z. B. bei Kalihydrat, Natronhydrat u. s. f. (siehe §. 611), welche wahrscheinlich in K, OH und Na, OH zerfallen.

1032 Die mit dem Namen der äquivalenten Mengen bezeichneten Quantitäten verschiedener Verbindungen enthalten gleich stark positiv und negativ geladene, d. h. also elektrisch gleichwerthige Mengen der Ionen.

Sehr zu beachten ist, dass diese Aequivalente durchaus nicht mit den sogenannten Moleculargewichten der Verbindungen resp. den Atomgewichten ihrer Bestandtheile übereinstimmen. Während unter Benutzung der atomistischen Bezeichnungen ein Molecül KCl in 1 Atom K und 1 Atom Cl zerfällt, zerlegt sich durch den gleichen Strom nur $\frac{1}{2}$ Molecül $BaCl_2$ in $\frac{1}{2}$ Ba und 1 Cl, $\frac{1}{2}$ Molecül $FeCl_2$ in $\frac{1}{2}$ Fe und 1 Cl, $\frac{1}{6}$ Molecül Fe_2Cl_6 in $\frac{1}{3}$ Fe und 1 Cl u. s. f., $\frac{1}{2}$ Molecül K_2S in K und $\frac{1}{2}$ S u. s. f. Hiernach sind diejenigen Mengen der verschiedenen Ionen, welche in den Verbindungen je ein Atom eines einwerthigen Elementes (K oder Cl) ersetzen können, einander äquivalent.

Diesen Satz hat man auch in der Art formulirt, dass man sagte, derselbe Strom löst in gleichen Zeiten in verschiedenen Elektrolyten stets eine gleiche Anzahl von Valenzen [1]). Indess ist hierdurch die Kenntniss des elektrolytischen Vorganges nicht geklärt; denn wenn z. B. in denselben Stromkreis KCl und $BaCl_2$ elektrolysirt wird, wo Ba ein zweiwerthiges Element ist, so zerfällt $BaCl_2$ nicht etwa in $BaCl$ und Cl, während KCl in K und Cl zerlegt wird, so dass also durchaus nicht direct in $BaCl_2$ nur eine Valenz für sich gelöst wird.

1033 Die verschiedenen in den Elektrolyten als Ionen auftretenden einfachen Stoffe lassen sich im Allgemeinen in zwei Abtheilungen theilen, von denen die einen als elektronegative, die anderen als elektropositive Bestandtheile der Verbindungen auftreten.

---

[1]) Salet, Dict. de Chim. 1, p. 81*. Ladenburg, Chem. Ber. 5, p. 753, 1872*.

So zählt Faraday als Anionen oder elektronegative Bestandtheile auf: Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Cyan, Schwefel, Selen; als Kationen oder elektropositive Bestandtheile: Wasserstoff und die Metalle.

Man ist indess noch weiter gegangen und hat gemeint, dass, wenn 1034
man aus allen Elementen binäre und somit elektrolysirbare Verbindungen herstellte, sich eine Reihenfolge aller Elementarstoffe ergeben würde, in welcher jeder zuerst genannte Körper in seiner Verbindung mit jedem folgenden als Anion aufträte. Doch ist diese Reihenfolge nicht durchzuführen. Einmal können wir eine grosse Reihe binärer Verbindungen nicht darstellen; dann werden auch einzelne Elementarstoffe aus ihren Verbindungen zwar an den Elektroden abgeschieden, aber ihr Vorkommen ist entschieden nur secundär. So ist z. B. der Stickstoff, welcher an der positiven Elektrode bei der Elektrolyse des wässerigen Ammoniaks auftritt, sicher nur durch die secundäre Einwirkung des aus dem Wasser daselbst abgeschiedenen Sauerstoffs auf das Ammoniak gebildet. Ebenso wird, wenn sich bei der Elektrolyse der Salpetersäure der Stickstoff an der negativen Elektrode zeigt, derselbe nur secundär durch die Reduction der Salpetersäure durch den an jener Elektrode abgeschiedenen Wasserstoff erzeugt. Wir dürfen daher aus diesen Versuchen nicht unmittelbar schliessen, dass der Stickstoff im Ammoniak der elektronegative, in der Salpetersäure der elektropositive Bestandtheil sei. Ebenso wenig dürften wir einen analogen Schluss in Bezug auf den Schwefel machen, der aus der concentrirten Schwefelsäure, wahrscheinlichst secundär, an der negativen, aus Schwefelkalium aber primär an der positiven Elektrode abgeschieden wird. Nur im letzteren Falle ist der Schwefel entschieden der elektronegative Bestandtheil der Verbindung.

Dennoch hat man versucht, die Elemente nach ihrem elektrischen Verhalten in eine Reihe, die sogenannte elektrochemische Reihe, zu ordnen. Dabei wurde das bekannte elektrolytische Verhalten einzelner Körper berücksichtigt, also des Chlors, Broms, Jods in ihren Verbindungen; ferner, dass z. B. Sauerstoff in den bekannten elektrolysirbaren Verbindungen stets als elektronegativer Bestandtheil, die Metalle und Wasserstoff als elektropositive Bestandtheile auftreten; dass gewisse Körper, wie die Salzbildner, Schwefel u. s. f., dem negativen Sauerstoffe nahe stehen müssen, da sie sich wie jener aus ihren Verbindungen bei der Elektrolyse meist an der positiven Elektrode abscheiden. Sodann zeigt sich, dass diese elektronegativen Körper in ihrer Verbindung mit Sauerstoff meist starke Sauerstoffsäuren geben, welche einen Bestandtheil des negativen Ions der Sauerstoffsalze ausmachen. Deshalb werden diejenigen metallischen Körper, welche vorzugsweise stärkere oder schwächere Säuren bei ihrer Verbindung mit Sauerstoff geben, gleichfalls nach der negativen Seite der Metallreihe hin gestellt. — Ferner hat man die Körper, deren Verbindungen mit Sauerstoff durch reducirende Mittel sehr schwer zersetzbar sind, weiter nach der positiven Seite aufgeführt, indem man

fälschlich annahm, dass die stärkere chem
eine grössere elektrische Differenz dersel
der Metalle hat man auch wohl diejeni
Seite hin gestellt, welche die anderen
Salze fällen, obgleich hierbei sich die Re
tiven Bestandtheile der Salze ändern kanr
zusammengestellt, welche ähnliche chemis
denjenigen, welche die mittleren Eigensch
auch zwischen letzteren ihre Stellen ange

1035 So hat Berzelius[1]) nach mehreren
elektrochemische Reihe aufgestellt, in
Körper zuerst genannt sind:

—	Vanadin	Gold
Sauerstoff	Molybdän	Osmium
Schwefel	Wolfram	Iridium
Selen	Bor	Platin
Stickstoff	Kohlenstoff	Rhodium
Fluor	Antimon	Palladium
Chlor	Tellur	Quecksilbe
Brom	Tantal	Silber
Jod	Titan	Kupfer
Phosphor	Kiesel	Wismuth
Arsen	Wasserstoff	Zinn
Chrom		Blei

Aus den erwähnten Gründen hat di
Interesse.

1036 Ebenso wenig ist es begründet, elek
Zusammensetzung organischer und ande
wenn jene Verbindungen nicht elektrolysi
kann über das elektrische Verhalten der I
gen entscheiden. Sie ergiebt allein, ob m
ben aus verschiedenen, mit gleichen Quan
tricitäten beladenen Ionen zusammengese
lation über elektrische Gegensätze in den
Atomen oder Atomgruppen ist willkürlich
durch die Beobachtungen festgestellten T

1037 Es ist ferner zu begründen, weshal
ander geschiedenen Ionen der Elektroly

---

[1]) Die erste Reihe in Gilb. Ann. 42, p.
Lehrbuch 5. Aufl. 1, p. 118, 1843*.

eten, nicht aber an anderen Stellen des Elektrolyten, wo der n ihn ebenfalls durchfliesst.

In frühester Zeit nahm man an, dass durch die Verbindung der en Elektricitäten mit dem Wasser sich resp. Sauerstoff und Wasser- bildete, und glaubte einen Beleg für diese Ansicht darin zu finden, auch Wasser in den beiden Schenkeln eines Uförmigen Rohres, en untere Biegung mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt war, ohne etzung der letzteren an den Elektroden in beiden Schenkeln Wasser- und Sauerstoff entwickelte. Man glaubte durch langes Durchleiten Stromes alles Wasser in beiden Schenkeln in Sauerstoff und Wasser- überführen zu können [1]. — Man wusste damals noch nicht, dass die Schwefelsäure Wasserstoff enthält, selbst an der Elektrolyse nimmt, und so durch sie keine vollständige Trennung der beiden sermengen in den Schenkeln des Rohres stattfindet.

Eine andere, allgemein angenommene Ansicht ist diejenige, zu wel- 1038
Grotthuss [2] im Jahre 1805 die erste Basis gelegt hat [3].

Man denkt sich, die Aequivalente der zu einer binären chemischen bindung vereinigten Elemente, z. B. Chlor und Kalium, seien im natür- en Zustande mit gleichen Mengen neutraler Elektricität geladen. ihrer Verbindung zu Chlorkalium sollen sich die Elektricitäten in en so vertheilen, dass der eine Bestandtheil ebenso viel positive Elek- ität mehr enthält als vor der Verbindung, wie der andere negative ktricität. Der elektropositive Bestandtheil, also in unserem Beispiele Kalium, ladet sich mit positiver, der elektronegative Bestandtheil, or, mit ebenso viel negativer Elektricität. Beide Elektricitäten sind, die beiden verbundenen Stoffe, an einander gebunden, so dass ein m Chlorkalium durch die Formel

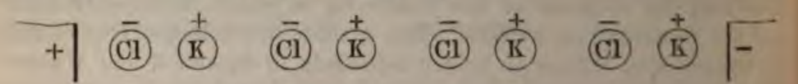
$$KCl = \overset{+}{(K)}\;\overset{-}{(Cl)}$$

gestellt werden kann.

Liegt eine Reihe solcher Molecüle neben einander, und werden an le Enden dieser Reihe die Elektroden gelegt, welche mit den, von Polen der Säule kommenden, entgegengesetzten Elektricitäten geladen l, so verbreiten sich dieselben nach den Bd. I, §. 354 u. f. entwickel- Gesetzen ebensowohl über die Oberfläche des Elektrolyten, wie über der metallischen Leiter. Durch diese Elektricitäten werden, wie in Metallen die elektrischen Massen selbst, so in dem Elektrolyten die

1) Ritter, Pfaff und Andere. 2) Grotthuss, phys. chem. Forschun p. 115, 1820*. — 3) Man sah früher die Zersetzung des Wass . einfachsten elektrolytischen Erscheinungen an und be der Elektrolyse auf dieselbe. Da nach neueren M st nicht zersetzt wird, wollen wir stets an seine en Elektrolyten, z. B. Chlorkalium, setzen.

mit denselben geladenen Ionen nach entgegengesetzten Richtungen bewegt. — Zunächst richten sich demnach alle Chlorkaliummolecüle so, dass sie ihre mit positiver Elektricität geladene Kaliumseite gegen die negative Elektrode, ihre mit negativer Elektricität geladene Chlorseite gegen die positive Elektrode hin wenden, so dass dadurch die zwischen den Elektroden befindlichen Chlorkaliumtheile eine geordnete Reihe wie in folgender Figur bilden.



Werden die bewegenden Kräfte grösser, als die Anziehung des Kaliums und Chlors in den Chlorkaliummolecülen gegen einander, so reisst sich an der positiven Elektrode das Chlor des ersten Molecüls von dem mit ihm verbundenen Kalium los. Die negative Elektricität des Chlors vereint sich mit einer gleichen Menge positiver Elektricität der Elektrode, und das entwickelte Chlor ist unelektrisch. Das Kalium des ersten Chlorkaliummolecüls vereint sich in demselben Moment mit dem Chlor des nächstliegenden Chlorkaliummolecüls an irgend einer Stelle des Abstandes beider Molecüle u. s. f., bis zuletzt das der negativen Elektrode zunächst gelegene Kalium sich an derselben nach Neutralisation seiner positiven Elektricität durch die negative der Elektrode unelektrisch ausscheidet. — Die neu gebildeten Chlorkaliummolecüle legen sich gleich nach ihrer Bildung so um, dass sie ihre Chlorseite der positiven, ihre Kaliumseite der negativen Elektrode zukehren, und die Zersetzung beginnt von Neuem.

Statt dieser abwechselnden geradlinigen Bewegung der Elemente zu einander und Drehung der neu gebildeten Molecüle um ihren Schwerpunkt nahm Grotthuss mehr eine Vorbeischiebung der Chlor- und Kaliumatome (nach ihm für die Elektrolyse des Wassers der Sauerstoff- und Wasserstoffmolecüle) an; Gmelin[1]) dagegen, dass sie sich bei der Einstellung in ihre neuen Lagen nach der Wiedervereinigung und darauf folgenden neuen Scheidung in Schlangenwindungen an einander vorbei bewegten.

1039 In früherer Zeit glaubte man, dass diese Anordnung und Trennung der Atome nur durch die, an den Elektroden selbst angehäuften, entgegengesetzten Elektricitäten bedingt wäre. Grotthuss selbst und auch Davy meinten, auf die entgegengesetzt geladenen Bestandtheile würde eine Anziehung oder Abstossung von den Elektroden der Säule ausgeübt und diese bewirkte ihre Bewegung. Die Kraft der entgegengesetzten Elektricitäten sollte bis zur Mitte des Elektrolyten abnehmen, welche nothwendig neutral wäre. Davy wollte sogar die Abnahme dieser Anziehung

---

1) Gmelin, Pogg. Ann. 44, p. 6, 1837*.

der Entfernung von den Polen dadurch bewiesen haben, dass aus r Lösung von schwefelsaurem Kali, welche durch eine 4 Zoll lange sserschicht von den beiden Elektroden getrennt war, nicht sichtlich Säure zur positiven Elektrode geführt wurde, während dies stattfand, die Wasserschicht nur 2 Zoll lang war[1]). Indess hängt diese Ereinung nur davon ab, dass die Säure in der längeren Flüssigkeitsicht auch eine viel längere Zeit braucht, um zur positiven Elektrode gelangen.

Endlich hat de la Rive[2]) gemeint, die Elemente der binären Verdungen, z. B. des Chlorkaliums, verbänden sich mit den von den ektroden kommenden Elektricitäten, das Chlor mit der negativen, das lium mit der positiven. Diese mit Elektricität beladenen Stoffe würn durch die Flüssigkeit zu den die entgegengesetzten Elektricitäten thaltenden Elektroden gewissermaassen latent übergeführt.

Dass indess, wie dies schon Grotthuss und auch Davy annahmen, e Elektrolyse alle auf dem Wege des Stromes liegenden heile des Elektrolyten betrifft, ist durch die vielen Versuche über Zersetzung mehrerer hinter einander geschichteter Lösungen bewiesen.

In Betreff der scheinbaren Ausnahmen hiervon bei der Ueberführung n Säuren durch Lackmustinctur, ohne dass letztere dabei geröthet wird, ben wir schon §. 675 das Nöthige gesagt.

Die von Pouillet (§. 659) in Folge der von ihm beobachteten Vernnung einer der Elektrolyse unterworfenen Lösung von Chlorgold an r negativen Elektrode aufgestellte Ansicht, dass die elektrolytische irkung nur von der negativen Elektrode ausgehe, kann hiernach auch cht mehr ihre Gültigkeit bewahren.

Jedenfalls muss man nach den neueren Erfahrungen über die Vereilung der Elektricität auf der Oberfläche aller Leiter annehmen, dass enso wie die Intensität, so auch die zersetzende Kraft des romes in allen von ihm durchflossenen Querschnitten s Elektrolytes dieselbe ist, und so an allen Stellen gleichmässig rsetzungen und Wiedervereinigungen der Ionen stattfinden.

Ganz in derselben Weise, wie beim Chlorkalium, kann man die 1040
ektrolyse anderer binärer Verbindungen, auch der aus einem einfachen d einem zusammengesetzten Ion oder aus zwei zusammengesetzten nen bestehenden Verbindungen erklären. Man muss auch in ihnen ne entgegengesetzte elektrische Ladung ihrer Ionen annehmen. — Um ese letztere zu erklären, hat man verschiedene Theorien aufgestellt.

Ampère[3]) nahm an, die Atome der einfachen Körper enthielten

---

[1]) Davy, Phil. Trans. 1807, p. 42*; Gilb. Ann. 28, p. 178*; vergl. auch ffault und Chompré, Ann. de Chim. 63, p. 77, 1807*; Gilb. Ann. 28, 115*. — [2]) De la Rive, Ann. de Chim. 28, p. 201, 1825*. — [3]) Ampère, de Physique 93, p. 450, 1821* und Becquerel, Traité 1, p. 176, 1834*.

so zu sagen in chemischer Verbindung eine zu ihrer Constitution gehörige, unwandelbare Quantität freier positiver und negativer Elektricität. In Folge dieser Ladung bänden sie eine gleiche Quantität der entgegengesetzten Elektricität des umgebenden Raumes und erschienen daher für gewöhnlich unelektrisch. Träfen zwei solche entgegengesetzt geladene Atome zusammen, so würden sie in Folge der Anziehungen ihrer freien natürlichen Elektricitäten an einander festgehalten, und die an sie gebundene Elektricität des Raumes entwiche. Letztere Annahme ist unwahrscheinlich. — Hiernach müsste ein bestimmtes Element in allen seinen Verbindungen je nach seiner ursprünglichen Ladung nur als positiver oder nur als negativer Bestandtheil auftreten können.

1041 Nach Berzelius[1]) sollen z. B. beim Zusammentreffen von unelektrischem Kalium und Chlor und anderen zu einer Verbindung sich vereinenden Körpern die Elektricitäten aus ihrem Gleichgewichtszustande kommen, gerade wie wenn eine Zink- und eine Kupferplatte einander berühren. Das Chlor soll sich hierbei mit negativer, das Kalium mit positiver Elektricität laden. Wenn beide Elemente sich chemisch mit einander verbinden, sollen diese Elektricitäten sich unter Licht- und Wärmebildung mit einander vereinen.

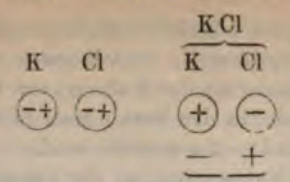
Da aber die Elemente Chlor und Kalium im gewöhnlichen Zustande unelektrisch sind, so glaubte man diese Hypothese nur festhalten zu können, wenn man zugleich annahm, dass die, jenen Elektricitäten entgegengesetzten elektrischen Massen beim Zusammentreffen der Atome gleichfalls vertheilt und bei ihrer Verbindung frei würden. So würde der die chemische Verbindung begleitende elektrische Process durch folgendes Schema dargestellt werden:

		Chlorkalium	
K	Cl	K	Cl
(− +)	(− +)	(+)	(−)
		— frei	+ frei

Nach einer anderen Theorie von Fechner[2]) würden nicht nothwendig freie Elektricitäten auftreten. Bei der Berührung von Kalium und Chlor soll sich ein Theil der positiven Elektricität des Chloratoms mit einer gleich grossen Menge der negativen Elektricität des Kaliumatoms zwischen beiden Atomen vereinen, und dadurch die Licht- und Wärmeerscheinungen bedingt sein, welche die Verbindung begleiten. In der Verbindung behielte das Chlor negative, das Kalium positive Elektricität. Folgendes Schema stellt diesen Vorgang dar:

---

1) Berzelius, Schweigg. J. 6, p. 125, 1812*. — 2) Fechner, Pogg. Ann. 44, p. 39, 1838*.



Nimmt man an, dass bei der Berührung von Chlor und Kalium, wie bei der Berührung von Kupfer und Zink die Ladung derselben nur eine Folge ihrer ungleichen Anziehung gegen die entgegengesetzten Elektricitäten ist, so bedarf man dieser complicirteren Vorstellungen nicht.

Nach der Annahme von Fechner, wie auch von Berzelius, enthält 1042
jedes Atom Kalium in seiner Verbindung mit Chlor im Chlorkalium eine bestimmte Quantität negativer Elektricität $-q$, jedes Atom Chlor eine gleiche Quantität $+q$ weniger als im ungebundenen Zustande.

Nehmen wir an, dass eine vom positiven Pol der Säule kommende Elektricitätsmenge $+q$ sich in Folge der Vertheilung der Elektricitäten im Schliessungskreise in der Weise durch die metallischen Leiter fortpflanzt, dass sie in jedem folgenden Element des Leiters die Elektricität $-q$ bindet und dafür $+q$ frei macht u. s. f., so gelangt so durch aufeinander folgende Zersetzung und Vereinigung $+q$ zur positiven Elektrode. Kommt nun $+q$ an der positiven Elektrode mit dem $-q$ enthaltenden Chlor des ersten Chlorkaliummolecüls zusammen, so vereinen sich beide Elektricitäten in letzterem, und das Chlor entweicht mit $\pm q$ beladen und unelektrisch. Das frei gewordene, mit $+q$ geladene Kalium des ersten Molecüls verbindet sich mit dem ihm entgegenkommenden, mit $-q$ geladenen Chlor des zweiten Molecüls u. s. f. So findet auch zwischen den Molecülen des Elektrolyten dieselbe beständige Zersetzung und Wiedervereinigung der Elektricitäten $\pm q$ statt, wie in der metallischen Leitung, und die Intensität des Stromes innerhalb des Elektrolyten muss dieselbe sein, wie in der letzteren. Der Verlust an Chlorkalium findet bei unserer Betrachtung an den Elektroden selbst statt, denn die übrigen Chlorkaliumatome bleiben in ihren gegenseitigen Abständen. Daher treten an den Elektroden selbst von den benachbarten Theilen der Lösung neue Chlorkaliummolecüle ein, um den zwischen den Elektroden befindlichen, durch das Austreten der Ionen verkürzten Faden wieder zu vervollständigen.

Durch eine andere Auffassung der elektrischen Vorgänge bei der 1043
Vereinigung der Elemente ist R. Kohlrausch[1]) auf eine eigenthümliche Schwierigkeit gestossen.

---

[1]) R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 97, p. 397 u. 561, 1856* (vgl. auch Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 106, p. 203, 1858*).

Wenn sich 1 Aeq. unelektrisches Kalium und 1 Aeq. unelektrisches Chlor zu Chlorkalium verbinden, so soll jenes an das Chlor eine Elektricitätsmenge $-q$, dieses an das Kalium eine Elektricitätsmenge $+q$ abgeben, wodurch beide in der Verbindung mit den entgegengesetzten Elektricitäten $+2q$ und $-2q$ geladen sind.

Soll sich nun das Kaliumatom an der negativen Elektrode abscheiden, so muss es, um unelektrisch zu entweichen, die Elektricitätsmenge $+q$ an dieselbe abgeben und $-q$ empfangen, ebenso muss dem Chlor an der positiven Elektrode $-q$ genommen und $+q$ gegeben werden. In der Leitung zu den Elektroden müssen also in der Zeiteinheit zugleich in entgegengesetzten Richtungen die Elektricitätsmengen $\pm q$ fliessen. Diese Ansicht stimmt mit besonderen, im Schlusscapitel des vierten Bandes auszuführenden Annahmen. — Im Elektrolyt selbst wandert durch jeden Querschnitt in jedem Moment eine gleiche Quantität der Ionen, wie an den Polen abgeschieden wird. Da nun die beiden Ionen mit den Elektricitätsüberschüssen $\pm 2q$ an den Elektroden ankommen, müsste im Elektrolyt die Intensität des Stromes die doppelte sein, wie in der übrigen Leitung, was mit der Erfahrung durchaus im Widerspruche steht.

R. Kohlrausch erklärt sich diese Anomalie daraus, dass das elektropositive Ion $1/n$ (wo n zwischen 1 und ∞), das elektronegative Ion $(n-1)/n$ des Abstandes zwischen je zwei Molecülen durchläuft, und so auf dem einen Theile des Weges nur die Elektricitätsmenge $+2q$, auf dem anderen in entgegengesetzter Richtung nur $-2q$ fortgeführt wird.

Ein Strom, der gleichzeitig durch jeden Querschnitt in entgegengesetzter Richtung die Elektricitätsmengen $+q$ und $-q$ fortführt, ist aber äquivalent einem Strome von $+2q$ in der einen oder $-2q$ in der anderen Richtung.

Nur an der Stelle, wo die wieder verbundenen Chlorkaliummolecüle sich umlegen, hätte man eine doppelte Bewegung der elektrischen Massen, doch diese verschwände gegen die langen Wege, welche sie zwischen ihren Ruhelagen zurücklegen und deren Summe dem gegen die Ausdehnung der Molecüle sehr grossen Molecularabstande gleich ist.

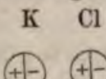
Bei der vorher entwickelten Ansicht finden sich die erwähnten Schwierigkeiten nicht.

1044 Eine andere Ansicht ist von de la Rive[1]) aufgestellt worden. Er nimmt an, die Atome der Elemente seien an zwei entgegengesetzten Seiten mit gleich grossen Mengen entgegengesetzter Elektricität geladen und besässen so zwei Pole, einen positiven und einen negativen. Diese Polaritäten sollen bei den Atomen verschiedener Stoffe verschieden stark sein. — Kommen zwei heterogene Atome mit einander in Berührung, so

[1]) De la Rive, Traité d'Électricité 2, p. 814, 1856*.

legen sie sich mit entgegengesetzten Polen an einander. Bei homogenen, gleich stark polarisirten Atomen ist die Lagerung indifferent, mit welchen entgegengesetzten Polen sie gerade an einander kommen; sie sollen sich deshalb nicht durch elektrische, sondern nur durch Massenanziehung an einander legen, welche ihre Cohäsionskraft darstellt. Bei ungleich stark polarisirten Atomen soll das stärker polarisirte seine positive Seite der negativen des schwächeren zukehren, und nun der Ueberschuss der positiven Elektricität des ersteren auf der Oberfläche des Atoms hingleiten und eine entsprechende Quantität der negativen Elektricität desselben stärkeren Atoms auf der anderen Seite neutralisiren. So weist auch das zusammengesetzte Atom auf den entgegengesetzten Seiten gleiche Mengen positiver und negativer Elektricität auf und reagirt deshalb, ebenso wie ein einfaches Atom, nach aussen nicht elektrisch. Im Wasser ist nach de la Rive der Sauerstoff, im Chlorkalium also das Chlor stärker polarisirt, so dass nach der Verbindung desselben mit dem Kalium ein Chlorkaliummolecül also geladen wäre:

K Cl



Wird ein solches Molecül zwischen zwei entgegengesetzt geladene Elektroden gebracht, so kehrt sich das, ausserhalb negativ geladene Chlor zur positiven Elektrode, das aussen positiv geladene Kalium zur negativen, und beide Elemente trennen sich durch das Ueberwiegen der elektrischen Anziehungen nach aussen.

Diese Theorie von de la Rive ist weit weniger einfach, als die oben entwickelte, ohne mehr zur Begründung der Thatsachen beizutragen, und schliesst weit mehr Hypothesen in sich, für die ein Beweis sehr schwer sein würde.

Die bisher mitgetheilten Theorien der Elektrolyse bezeichnen als 1045
Ionen eine grosse Anzahl von Substanzen, welche noch nicht dargestellt sind, so das Oxysulfion, SO_4, welches bei der Elektrolyse des Schwefelsäurehydrats sich an der positiven Elektrode abscheiden sollte und sogleich in $SO_3 + O$ zerfällt, resp. mit H_2O freies O und H_2SO_4 giebt; die vielen Verbindungen der Phosphorsäure mit Sauerstoff, welche bei der Elektrolyse der phosphorsauren Alkalisalze ebendaselbst frei werden sollten u. s. f.

Um diesen Annahmen wenigstens bis zu einem gewissen Grade zu entgehen, hat Schönbein[1]), gestützt auf seine Untersuchungen über den activen Sauerstoff, folgende Theorie aufgestellt:

Bei der Wasserzersetzung werden die Sauerstoffatome aller in dem Stromkreise befindlicher Wassermolecüle ozonisirt. Das der positiven

---

[1]) Schönbein, Verhandl. d. Naturf. Gesellsch. in Basel, 1, p. 32, 1857.

Elektrode zunächst liegende Theilchen Sauerstoff entweicht deshalb, da es im ozonisirten Zustande nicht mit dem ihm zugehörigen Wasserstoffatom verbunden bleiben kann. Zugleich wird durch eine mechanische Wirkung des Stromes dieses Wasserstoffatom gegen das nächste Wassermolecül getrieben, mit dessen gleichfalls ozonisirtem Sauerstoffatom es sich verbindet u. s. f. Hiernach ist das scheinbare Wandern des Sauerstoffs gegen die positive Elektrode nur dadurch bedingt, dass der mit ihm verbundene Wasserstoff in der Richtung des positiven Stromes vorwärts bewegt wird.

Bei der Elektrolyse der Sauerstoffsalze nimmt Schönbein an, dass der Strom nur die Basis als einfache binäre Verbindung zersetze, die Säure aber an ihrer Stelle liegen bleibe. Wiederum tritt der Sauerstoff der Basis an der positiven Elektrode aus, und wie im Wasser der Wasserstoff, so schiebt sich hier das metallische Radical zu dem Sauerstoffe des nächsten Molecüls des Salzes u. s. f. So gestaltet sich in zwei Stadien der Elektrolyse des schwefelsauren Kupferoxydes die Lagerung der Molecüle folgendermaassen:

$$\begin{array}{lcc|cc}
- & CuO & CuO & CuO\;CuO & + \\
 & SO_3 & SO_3 & SO_3\;SO_3 & \\
- & Cu\;OCu & OCu & OCu\;O & + \\
 & SO_3 & SO_3 & SO_3\;SO_3 &
\end{array}$$

Also auch nach dieser Theorie scheidet sich an der positiven Elektrode 1 Aeq. Säure und 1 Aeq. Sauerstoff, an der negativen 1 Aeq. Metall aus.

Die Zersetzung der Haloidsalze stellt sich Schönbein nach demselben Schema vor, indem er dieselben als Sauerstoffsalze, die Salzbildner als Superoxyde ansieht, so dass z. B. Chlorkalium muriumsaures Kali wäre u. s. f. — Die Entwickelung von Wasserstoff bei der Elektrolyse der Alkalisalze ist auch nach dieser Theorie secundär durch die Einwirkung des aus den Salzen abgeschiedenen Metalls auf das Wasser der Lösung bedingt.

So einfach diese Betrachtung in mancher Beziehung erscheinen möchte, so widersetzen sich derselben doch die Erfahrungen. Denken wir uns an irgend einer Stelle, z. B. in der Mitte, die Lösung durch eine imaginäre Scheidewand in zwei Hälften getheilt, so würde, wenn die Säure an dem elektrolytischen Processe gar nicht Theil nähme, die Quantität derselben zu jeder Seite der Scheidewand vor und nach der Elektrolyse vollkommen gleich sein. Wollte man auch annehmen, dass der mechanische Process, welcher das Metall gegen die negative Elektrode hinführt, zugleich einen Theil des Salzes in der Lösung dahin fortschöbe, so würde dadurch der Gesammtgehalt an Säure zur Seite der positiven Elektrode noch vermindert. Die Versuche ergeben aber, dass sich derselbe im Gegentheil vermehrt, so z. B. bei der Elektrolyse des schwefelsauren Kupferoxydes um etwa 1/3 Aeq., wenn gleichzeitig 1 Aeq. Kupfer

an der negativen Elektrode abgeschieden wird. Auch würde durch diese Theorie doch nicht der Vorgang bei vielen Elektrolysen sauerstofffreier Verbindungen, z. B. des Ferrocyankaliums u. s. f., aufgeklärt sein.

Eine andere von den bisherigen Resultaten über die Elektrolyse abweichende Theorie ist von Magnus[1]) gegeben worden: 1046

In der Lösung eines Salzes, z. B. von Kupfervitriol in Wasser, also einem Gemenge von Elektrolyten, ist zwischen den Elektroden je nach der Concentration zwischen je zwei Kupfervitriolatomen eine verschiedene Anzahl von Wasseratomen gelagert, welche sich bei dem Durchleiten des Stromes wie in folgendem Schema lagern:

$$-E \mid HO\,HO\,HO\,CuO + SO_3 \ldots\; HO\,HO\,HO\,CuO + SO_3 \mid +E$$

Bei der Elektrolyse entweicht der Wasserstoff des Wasseratoms an der negativen Elektrode; sein Sauerstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff des nächstliegenden Atoms u. s. f., bis der Sauerstoff des letzten Wasseratoms sich mit dem Kupfer des Kupfervitriols zu Kupferoxyd, der Sauerstoff des Kupferoxyds mit dem Wasserstoff des folgenden Wasseratoms zu Wasser und dieses mit der Säure des Kupfervitriols zu Schwefelsäurehydrat verbindet u. s. f.

In neutraler Lösung würde sich das Kupferoxyd ausscheiden müssen, wenn es nicht in irgend einer der benachbarten Atomreihen Säureatome fände, welche ihm gerade begegneten und sich mit ihm verbänden. Fände es auch nicht gleich ein solches Säureatom, so würde es doch einige Zeit in Lösung bleiben können, da die Oxyde längere Zeit zum Niederfallen nach ihrer chemischen Abscheidung brauchen. Im Ganzen muss dann aber ein dem Sauerstoff gleiches Aequivalent Säure zum positiven Pol fortschreiten, wie Metall zum negativen, damit letzteres in Lösung bleiben kann. Ist indess die Lösung an einer Stelle ganz durch Wasserschichten unterbrochen, so scheidet sich an ihrer Grenze das Kupferoxyd aus. Enthält die Lösung eine Spur freier Säure, so findet das Oxyd überall Säure, um sich in derselben zu lösen. Es braucht dann nicht die den ausgeschiedenen Mengen Metall und Sauerstoff äquivalente Menge Säure zur positiven Elektrode zu wandern (z. B. bei Schwefelsäurehydrat nur 15 bis 22 Proc. des Aequivalents).

Bei einer gleichmässig gemischten Lösung liegen an der Elektrode sowohl Salz- als Wassertheile. Ist der Strom von geringer Dichte, so wählt er seinen Weg nur durch das Salz und scheidet nur aus diesem Metall aus. Ist er von grösserer Dichte, so vermögen die Salztheile gewissermaassen die Elektricitätsmengen nicht zu fassen, ein Theil derselben geht durch das Wasser und ausser dem Metall erscheint Wasserstoff. Aehnlich geht es auch bei gemischten Lösungen zweier Salze. Magnus vergleicht diesen Vorgang mit der Entladung statischer Elek-

[1]) Magnus, Pogg. Ann. **102**, p. 1, 1857*, **104**, p. 567, 1858*.

tricität durch ein System von Kugeln von verschiedener Leitungsfähigkeit, wo auch bis zu einer bestimmten Dichtigkeit der Elektricitäten die Funken nur zwischen den besser leitenden Kugeln überschlagen.

Es wäre nach dieser Ansicht wahrscheinlich, dass auch im Inneren der Flüssigkeit in jeder Schicht nur das besser leitende Salz zersetzt würde, bis der Strom eine gewisse Dichte überschreitet [1]). Deshalb würden auch vorzugsweise die Ionen des Salzes zu den Elektroden fortbewegt.

Um der Annahme der nicht chemisch darstellbaren zusammengesetzten Radicale, SO_4 u. s. f. zu entgehen, schreibt Magnus die Formel der Salze nach der Typentheorie, gemäss welcher z. B. $Cu + SO_4$ analog dem Typus Wasser $= \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ aus $\left.\begin{matrix}SO_2\\Cu\end{matrix}\right\}O_2$ bestände. Die Zersetzung einer Reihe von Kupfervitriol- und Wasseratomen, wie sie in einer Lösung zusammenliegen, würde dann in den auf einander folgenden Stadien durch die Reihen des folgenden Schemas dargestellt.

$-E$								$+E$
	$\left.\begin{matrix}SO_2\\Cu\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}SO_2\\Cu\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}SO_2\\Cu\end{matrix}\right\}O_2$	
Cu	$\left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\Cu\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\Cu\end{matrix}\right\}O_2$	SO_3	10
Cu H	$\left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\Cu\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\Cu\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$		20
Cu 2 H	$\left.\begin{matrix}SO_2\\Cu\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}SO_2\\Cu\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	SO_3		30
2 Cu 2 H	$\left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\Cu\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$			40

In gleicher Weise ginge die Zersetzung anderer Salze vor sich.

In den Verbindungen Kupferchlorür, Eisenchlorid nimmt Magnus die Zusammensetzung $cuCl = Cu_2Cl$, $feCl = Fe_{2/3}Cl$ an, wie die anderen Physiker; dagegen statuirt er auch eine directe Zersetzung der Jodsäure nach der Formel $1/5\,J + O$, des Zinnchlorids nach der Formel $1/2\,Sn + Cl$ u. s. f. — Dass manche wesentliche Grundlagen dieser Theorie, so zunächst die angenommene Vertheilung des Stromes zwischen dem Elektrolyten und dem gelösten Salze, während er doch nur letzteres durchfliesst, die Art der Zersetzung des Zinnchlorids, der Jodsäure u. s. f. nicht richtig sind, haben wir schon in früheren Capiteln erwähnt. Auch führt das nach der typischen Form aufgestellte Schema kein anderes Princip in die Betrachtung ein; so dass diese Theorie nicht haltbar ist.

---

[1]) Versuche dagegen, bei denen der Strom durch ein kleines Loch in einem in Kupfervitriollösung gesenkten Glimmerblatt floss und in demselben durch den Schlierenapparat keine Aenderung der Zusammensetzung nachzuweisen war, siehe Quincke, Pogg. Ann. 144, p. 169, 1871*.

Die vorher mitgetheilten Theorien bieten noch eine besondere 1047
Schwierigkeit dar. Sind in den Elektrolyten die Ionen mit einer bestimmten Kraft an einander gebunden, so bedarf es auch einer entsprechenden Kraft von aussen, um sie zu trennen.

Wenn daher die auf die Ionen wirkenden Anziehungskräfte Seitens der auf dem Elektrolyt vertheilten freien Elektricitäten unter einer bestimmten Grösse bleiben, sollte gar keine Bewegung der Ionen, keine Zersetzung und kein Durchgang des Stromes durch den Elektrolyt eintreten. Sobald aber die Anziehungskräfte, also die Potentialdifferenzen jene Grösse überschreiten, würden die Ionen bei ihrer Trennung mit einer gewissen Geschwindigkeit von einander eilen, und so müsste die Elektrolyse gleich mit einer gewissen Lebhaftigkeit beginnen und ein stärkerer Strom den Elektrolyt durchfliessen [1]).

Dieses Resultat widerspricht der Erfahrung, da wir wissen, dass selbst bis zu den schwächsten Strömen hinab die Quantität des zersetzten Elektrolyten der Intensität des hindurchgeleiteten Stromes proportional ist.

Clausius [2]) macht deshalb eine den neueren Anschauungen über die Körperconstitution sich anschliessende Annahme über die Constitution der Elektrolyte. In denselben sollen die Molecüle und ihre Bestandtheile schon vor dem Durchleiten des Stromes in weiteren Entfernungen in allen möglichen Richtungen neben einander vorbei oscilliren. Kommen hierbei die mit entgegengesetzten Elektricitäten unveränderlich geladenen Ionen oder Theilmolecüle zweier Molecüle sehr nahe an einander, so kann es geschehen, dass sie sich aus ihren früheren Verbindungen losreissen und unter einander verbinden. Die freigewordenen Theilmolecüle finden auf ihren Bahnen andere Molecüle des Elektrolytes, denen sie die ihnen entgegengesetzten Ionen entziehen, oder auch direct freie Theilmolecüle anderer Molecüle, mit denen sie sich verbinden. Die Ionen der Elektrolyte sind also schon vor der Elektrolyse in fortgesetzten Verbindungen und Zersetzungen begriffen [3]). Beim Durchleiten des Stromes werden die Richtungen der Oscillationen geregelt, so dass im Allgemeinen die freien positiven Ionen sich in der einen, die negativen in der entgegengesetzten Richtung bewegen, und ebenso die Zerlegungen zweier zusammenkommender Molecüle erleichtert werden, wenn ihre Theilmolecüle der anziehenden Kraft der Elektricitäten folgen können. Im Ganzen werden also durch jeden Querschnitt des Elektrolytes mehr positive Theilmolecüle in der Richtung der negativen Elektricität, mehr negative Theilmolecüle in der der positiven Elektricität, als ohne den Strom forgeführt. — Durch diese entgegengesetzte Bewegung der Theilmolecüle bildet sich der elektrische Strom im Elektrolyt,

---

1) Vgl. Quincke, l. c. — 2) Clausius, Pogg. Ann. **101**, p. 338, 1857*. — 3) Eine ähnliche Ansicht ist von Williamson (Ann. d. Chem. u. Pharm. 77, p. 45, 1857*) in *Betreff der Theorie* der Aetherbildung aufgestellt worden.

dessen Intensität der Summe jenes Ueberschusses der positiven und negativen Theilmolecüle entspricht.

Schon die geringste elektrische Kraft kann die betrachtete Wirkung hervorbringen, welche mit Wachsen jener Kraft proportional zunimmt. — Je grösser die Lebhaftigkeit der inneren Bewegung der Molecüle ist, desto leichter findet ihre gegenseitige Zersetzung statt, also muss z. B. mit zunehmender Temperatur entsprechend die Leitungsfähigkeit der Elektrolyte wachsen (siehe übrigens §. 1051).

1048 Neben der Trennung der Ionen ist die ungleich schnelle Fortführung derselben nach beiden Elektroden, welche wir im Capitel „Wanderung der Ionen" behandelt haben, näher zu erklären.

Würden die entgegengesetzten Ionen zweier benachbarter Atome bei der Elektrolyse auf der Hälfte ihres Abstandes zusammentreffen, also auch mit gleicher Geschwindigkeit gegen die Elektroden vorschreiten, so würde nach der Elektrolyse und nach Abscheidung gleicher Aequivalente beider Ionen an den Elektroden die Gesammtmenge derselben an beiden Elektroden zu beiden Seiten einer unveränderten Schicht vor und nach der Elektrolyse die gleiche sein. Rückt aber das eine Ion, z. B. Cu im Kupfervitriol, um etwa $^1/_3$ des Molecularabstandes gegen die negative, das andere Ion, $SO_3 + O$, um $^2/_3$ gegen die positive Elektrode vor, so erscheint zwar noch ein ganzes Aequivalent freies Cu und $SO_3 + O$ an den Elektroden, die Gesammtmenge des Cu zu den beiden Seiten der unveränderten Schicht an der negativen Elektrode hat aber um $^1/_3$ Aeq., die der $SO_3 + O$ an der positiven um $^2/_3$ Aeq. zugenommen. Um diese Aenderungen der Mengen der Ionen an beiden Elektroden zu erklären, nimmt Hittorf an, dass die Ionen sich mit ungleichen Geschwindigkeiten zu den Elektroden bewegen können und bei jedem einzelnen Austausch um resp. $1/n$ und $(n - 1)/n$ ihres Molecularabstandes fortschreiten, wo n jede beliebige Zahl zwischen 1 und ∞ sein kann.

Die von Hittorf gefundenen Werthe $1/n$ sind für verschiedene Stoffe in der Tabelle, §. 661, angegeben.

Eine Schwierigkeit bietet sich bei der Durchführung dieser Theorie für die Elektrolyse des Jodcadmiums, da in concentrirteren und alkoholischen Lösungen dieses Salzes u. s. f. mehr als 1 und 2 Aequivalente des negativen Ions für sich und im Salz zu der positiven Elektrode übergeführt werden. Da sich aber die Ionen bei ihrer Bewegung gegen einander nur an einem zwischen ihren Ruhelagen befindlichen Punkte treffen können, so nimmt Hittorf an, dass in diesen Lösungen die einfachen Salze als Doppelsalze auftreten, also wäre z. B. Jodcadmium in concentrirter wässeriger Lösung Cd + (CdJ + J), in alkoholischer Cd + (2 CdJ + J) u. s. f. Je nach dem Lösungsmittel und der Concentration müsste sich die Zusammensetzung des Doppelsalzes ändern.

Will man die bisher durch keine anderen Thatsachen gestützte Annahme nicht machen, dass in den verdünnten und concentrirten wässerigen und alkoholischen Lösungen der Salze (Jodcadmium) das Salz einmal als einfaches und dann als Doppelsalz bestände, so stösst diese Erklärung auf Schwierigkeiten. 1049

Der Verfasser dieses Werkes[1]) hat deshalb bereits im Jahre 1870 folgende Theorie über die Stromeswirkung aufgestellt.

Vertheilen sich die freien Spannungen auf der Oberfläche der elektrolytischen Leiter wie auf der der metallischen Leiter, so werden erstens, wenn die beiden Ionen des Elektrolytes gleiche und entgegengesetzte Elektricitätsmengen enthalten, durch die auf beiden Seiten jedes Molecüls wirkenden Spannungsdifferenzen den Ionen Geschwindigkeiten ertheilt, welche ihren Massen umgekehrt proportional sind und ausserdem von den Reibungswiderständen abhängen, welche sie auf ihren Wegen finden[2]). Schon durch diesen ersten Grund können sie die ihnen von Hittorf zugeschriebenen verschiedenen Geschwindigkeiten erhalten, vermöge deren sie resp. $1/n$ und $(n-1)/n$ des Molecularabstandes zurücklegen, ehe sie sich zwischen zwei Molecülen wieder vereinen, und vermöge deren zu beiden Seiten eines unveränderten Querschnittes, bei gleichzeitiger Abscheidung von je 1 Aeq. der freien Ionen an beiden Elektroden, der Gesammtgehalt an freien und gebundenen Ionen $1/n$ und $(n-1)/n$ eines Aequivalentes mehr als vor der Elektrolyse beträgt.

Hierzu kommt eine zweite Wirkung des Stromes. Laden sich die gelösten Salztheilchen und das Lösungsmittel selbst bei ihrem Contact mit entgegengesetzten Elektricitäten, so bewegen sich in Folge der Wirkung der freien Elektricitäten auch die unzersetzten Molecüle des Salzes und Lösungsmittels nach entgegengesetzten Richtungen, welche Bewegung wieder von den Reibungshindernissen beeinflusst wird. Hierdurch ist ebenfalls eine Vermehrung der Concentration der Lösung an der einen Elektrode, eine Verminderung der Concentration an der anderen bedingt[3]).

Drittens ladet sich die ganze Lösung bei ihrem Contact mit der Wand des den Elektrolyten enthaltenden Gefässes (in engen Röhren) entgegengesetzt, wie jene Wand, und wird somit ebenfalls durch die Wirkung der auf der Oberfläche vertheilten Elektricitäten in einer

---

[1]) G. Wiedemann, Galv. 2. Aufl., 2 [1], p. 432, 1870*. — [2]) Um das Moment der Ionen bei der Elektrolyse zu messen, schlägt Lodge (Phil. Mag. [5] 2, p. 524, 1876*) vor, die eine Elektrode an dem Arme einer Torsionswage zu befestigen, welche sich dann bei Abscheidung des Ions bewegen würde. Die secundären Umstände stehen indess der Ausführung dieser Messungen sehr hinderlich im Wege. — [3]) Dieses Wandern des Salzes neben dem der Ionen hat fast gleichzeitig mit mir Quincke (l. c. p. 164) zur Vermeidung der Hittorf'schen Annahme hervorgehoben.

Richtung fortgeführt. Letztere Erscheinung bedingt die elektrische Endosmose, wie wir schon §. 220 u. folgde. ausgeführt haben.

1050 Nimmt man an, dass in einer Salzlösung die gut leitenden Salztheilchen sich inmitten der äusserst schlecht leitenden Wassertheile zwischen den mit den Polen der Säule verbundenen Elektroden zu Reihen ordnen, ähnlich wie dies Baumwollenfädchen in Terpentinöl zwischen zwei elektrisirten Kugeln oder Eisenfeile auf einer Glasplatte zwischen den Leitungsdrähten eines Ruhmkorff'schen Inductionsapparates thun, so nimmt die Zahl dieser Reihen dem Salzgehalte der Lösung proportional zu. Da sich der Strom im Verhältniss der Leitungsfähigkeiten zwischen diesen verhältnissmässig gut leitenden Reihen und dem sehr schlecht leitenden Wasser theilt, also hauptsächlich nur die ersteren durchfliesst, so muss die Leitungsfähigkeit k der Lösung mit der Anzahl jener Reihen, mithin dem Salzgehalt der Lösung proportional wachsen. — Dieses Resultat ist in der That bei verdünnten Lösungen zu beobachten. Es könnte nicht stattfinden, wenn die Salztheile sowohl in der Richtung der Verbindungslinie der Elektroden, wie senkrecht gegen dieselbe gleichmässig vertheilt wären.

Da die Potentialdifferenz auf der Längeneinheit

$$\frac{dV}{dx} = \frac{I}{kq}$$

ist, wo I die Stromintensität, k die Leitungsfähigkeit, q der Querschnitt der Lösung, so werden bei $n$fachem Salzgehalt und $m$fachem Querschnitt der Lösung zwar $n \,.\, m$ mal mehr Reihen von Salzmolecülen zersetzt, aber die Atome der Molecüle bewegen sich auch mit $n \,.\, m$ mal geringerer Anfangsgeschwindigkeit, abgesehen von der Veränderung der Reibungswiderstände mit der Concentration, von einander fort. Die zersetzte Salzmenge und die nach beiden Elektroden transportirte Menge der Ionen ist mithin dieselbe, wie bei einfachem Salzgehalt und einfachem Querschnitt. Ebenso bleibt, abgesehen wieder vom Reibungswiderstand, die Menge der nach beiden Elektroden geführten unzersetzten Molecüle des Salzes und des Lösungsmittels ungeändert.

Sind in dem schlecht leitenden Lösungsmittel (Wasser) mehrere gut leitende Salze gelöst, so kann es wohl geschehen, dass jede Reihe von Salzmolecülen Molecüle beider Salze enthält. Dann lässt sich der Widerstand der Lösung nicht mehr ebenso berechnen, wie wenn die beiden Salze in getrennten Molecülreihen neben einander geordnet wären. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen kann sich dabei ebenfalls ändern.

1051 Wir untersuchen schliesslich, in welcher Weise der Leitungswiderstand der Substanzen mit ihrem elektrolytischen Verhalten in Beziehung steht und ob eine besondere Kraft zur Zer-

..ng der Körper erforderlich ist, die sich etwa in dem Leitungswider-..e oder in anderer Weise kundgiebt.

Betrachten wir die Arbeitsleistungen des Stromes bei der Elektro-..der Lösung eines einfachen Salzes, z. B. von schwefelsaurem Kupfer-.. zwischen Kupferelektroden, wobei die Lösung etwa noch durch eine ..se Thonwand in zwei Abtheilungen getheilt ist. Dabei wird zuerst ..dem Molecül des Kupfervitriols zur Trennung der Ionen eine be-..mte Arbeit verbraucht. Dieselbe Arbeit wird aber auch bei der ..dervereinigung der Ionen mit denen der benachbarten Molecüle ge-..nen. — Ebenso wird (abgesehen von Cohäsionsunterschieden) die zur ..cheidung des Kupfers an der negativen Elektrode verbrauchte Arbeit ..h die bei der Lösung einer äquivalenten Menge Kupfer an der posi-..n Elektrode gewonnene Arbeit ersetzt. Im Ganzen ist also hier die ..rauchte und gewonnene Arbeit gleich; beide heben sich auf. — Für ..ganze gethane, sichtbare, äussere Arbeit bleiben folgende Leistungen .. Stromes:

1) Der Transport einer bestimmten Menge Metall zur negativen ..ktrode.

2) Der einer bestimmten Menge des Salzes zur positiven Elektrode .. sich die Lösung während der Elektrolyse concentrirt).

3) Der einer Quantität der unzersetzten Lösung (oder von Salz und ..sser) zur negativen Elektrode.

Wir haben schon erwähnt, dass alle die Arbeitsleistungen klein sind.

Weit bedeutender ist die verlorene Arbeit des Stromes. Diese be- 1052
..t darin, dass die durch den Strom bewegten Bestandtheile des Elek-..ytes nicht die ihnen einmal ertheilte Geschwindigkeit bewahren, son-..n durch Bewegungshindernisse, Reibung an den neben ihnen schneller ..r langsamer sich bewegenden Stoffen, einen Theil derselben verlieren. ..se verlorene Arbeit äussert sich als Wärme. Die in einem Leiter, ..h in einem Elektrolyte entwickelte Wärme ist aber dem Leitungs-..erstande proportional.

Ich habe nach dieser Betrachtung bereits im Jahre 1856 den Satz ..gestellt, dass der Leitungswiderstand ein Maass für die Be-..gungshindernisse ist, welche die Ionen, resp. das Salz ..d das Lösungsmittel, bei ihrer Verschiebung treffen.

Der Widerstand liefert kein Maass für die Zersetzungskraft, 1053
... die Kraft, welche erforderlich ist, um die Ionen eines Elektrolytes .. einander zu trennen oder ihre chemische Verwandtschaftskraft zu ..rwinden. Diese folgt aus den elektrolytischen Processen überhaupt ..t. Auch die Annahme[1]), dass mit der Schwierigkeit der Zersetzung

[1]) Vgl. Hittorf, l. c.

der Stoffe durch doppelte Wahlverwandtschaft ihr Leitungswiderstand zunehme (bei Quecksilberchlorid, -bromid, -jodid und -cyanid), ist nicht aus den elektrolytischen Vorgängen abzuleiten.

Die früheren Annahmen, dass einzelne Körper, z. B. chlorhaltiges Wasser, leichter durch den Strom zersetzbar wären als andere, z. B. schwefelsaures Wasser, jene also einen Strom von geringerer Intensität zur Zersetzung brauchten als diese, beruhten nur darauf, dass in den letzteren Körpern bei der Elektrolyse durch die Abscheidung der Ionen an den Elektroden die elektromotorische Kraft der Polarisation eintrat, welche sich von der ursprünglichen elektromotorischen Kraft subtrahirte und sie zuweilen ganz aufhob. In diesem Falle musste man eine Säule von grösserer elektromotorischer Kraft anwenden. In anderen Beispielen war die sogenannte leichtere Zersetzbarkeit nur dadurch bedingt, dass die Ionen durch ihre eigenthümlich starke Färbung oder gewisse Reactionen leichter in ganz kleinen Mengen erkannt wurden, so z. B. bei der Elektrolyse des Jodkaliums die Abscheidung des Jods.

In Folge dieser Gründe fand Faraday[1]), dass der Reihe nach immer stärkere Ströme erforderlich waren zur sichtbaren Zersetzung von Jodkalium, geschmolzenem Chlorsilber, Bleichlorür, Chlorwasserstoffsäure, schwefelsaurem Wasser.

Schaltet man aber beliebige Körper hinter einander in denselben Stromkreis, so sind sie entweder zersetzbar oder nicht. Werden sie zersetzt, so scheiden sich aus allen Körpern äquivalente und der Stromintensität proportionale Mengen ihrer Bestandtheile ab, so dass also die Zersetzung, gleichviel ob die chemische Verwandtschaft der verbundenen Ionen grösser oder geringer ist, nach denselben Gesetzen vor sich geht[2]).

1054 Die Bewegungshindernisse, welche die Ionen auf ihren Wegen treffen, oder die Kräfte, durch welche die Verschiebung der verschiedenen Bestandtheile der Elektrolyte an einander, also der Ionen desselben, sowie des Lösungsmittels und des in ihm gelösten Salzes neben einander her bewirkt werden muss, können auf experimentellem Wege noch nicht ermittelt werden.

Man kann aber versuchen, den Leitungswiderstand mit anderen, von den Reibungswiderständen in der Lösung abhängigen Constanten, zu vergleichen.

In dieser Weise habe ich gefunden, dass, wenn die Concentration der Lösung p, die durch Ausfliessen aus Capillarröhren gemessene Zähigkeit η resp. der umgekehrte Werth derselben, die Fluidität f, die Leitungsfähigkeit k ist, innerhalb gewisser Grenzen

$$k = const \frac{p}{\eta} = const\, p f,$$

---

1) Faraday, Exp. Res. Ser. 8, §. 966 u. flgde. 1834*. — 2) Vgl. übrigens Quincke, l. c.

die Leitungsfähigkeit proportional dem Salzgehalt und umgekehrt ortional der Zähigkeit ist.

In der That schwankt der Werth $\eta k/p$ bei verschiedenen Concen- ionen nur innerhalb folgender Grenzen:

	Gehalt an Salz in 1000 ccm Lösung	const
wefelsaures Kupferoxyd	31,17 — 187,02 g	22,8 — 24,2
petersaures Kupferoxyd	24,5 — 91,6	94,3 — 106,9
petersaures Silberoxyd	42,5 — 170	138 — 168
li	31,7 — 123,6	122 — 126,7

Dieser Vergleichung entspricht auch die Erfahrung, dass, analog ie die Zähigkeit der Lösungen mit ihrer Concentration in den meisten ällen zunimmt, so auch die Leitungsfähigkeit derselben langsamer wächst, s ihr Salzgehalt sich vermehrt, und es bei gesteigertem Salzgehalte ommen kann, dass die Zähigkeit schneller zunimmt als der erstere und i einer bestimmten Concentration der Lösungen sich ein Maximum r Leitungsfähigkeit einstellt (z. B. bei Lösungen von Zinkvitriol und rdünnter Schwefelsäure u. s. f.)[1].

Nach Grotrian[2]) lässt sich die Beziehung zwischen der durch 1055 hwingungsversuche bestimmten Zähigkeit z und der Leitungsfähig- it k für 18° C. bei dem Procentgehalt p an Salz durch die Formel $s = cp/\eta^n$ darstellen, wo für

	$10^{11}c$	n		$10^{11}c$	n
$NaCl$	5317	0,7513	$BaCl_2$	5863	0,5939
KCl	6499	0,6868	$MgSO_4$	4553	0,5979
$CaCl_2$	8090	0,6483	$ZnSO_4$	5047	0,4554
$MgCl_2$	9345	0,6444			

t. Während bei den meisten Salzen mit steigendem Salzgehalte die eibungscoefficienten erst langsam, dann schneller wachsen, findet beim hlorkalium erst eine geringe Abnahme, dann erst eine Zunahme statt.

[1]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 99, p. 228, 1856*. — [2]) Grotrian, Pogg. nn. 157, p. 130, 237, 1876*.

Entsprechend nimmt die Leitungsfähigkeit der Chlorkaliumlösungen erst nahe proportional dem Salzgehalt, dann sogar etwas schneller zu, entgegen dem Verhalten der übrigen Salze. Aehnlich verhält sich nach neueren Versuchen salpetersaures Ammon, dessen Reibungsconstante bei höherem Procentgehalte abnimmt und dessen Leitungsvermögen nur wenig langsamer mit der Concentration wächst, als der Proportionalität mit derselben entspricht.

Bei gleicher Reibungsconstante besitzen deshalb Lösungen von $NaCl$, KCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $ZnSO_4$ von verschiedener Temperatur t und verschiedenem Salzgehalt s, Leitungsvermögen, welche dem Salzgehalt proportional sind. — Die Zahlen $\Delta k_t / \Delta p$ schwanken für

	s	t	$\Delta k_t / \Delta p$
$NaCl$	4,97 — 23,86 Proc.	5,0 — 23,9°	94,9 — 90,6
KCl	9,93 — 20,45 Proc.	9,9 — 20,5°	110,1 — 113,2
$CaCl_2$	5,00 — 19,93 Proc.	5,0 — 19,9°	83,8 — 96,6 — 84,1
$BaCl_2$	5,25 — 23,56 Proc.	5,3 — 23,6°	53,7 — 57,3
$ZnSO_4$	11,08 — 19,61 Proc.	11,1 — 19,6°	204,8 — 334,4

1056 Aehnliche Resultate hat Lenz[1]) aus seinen Widerstandsbestimmungen für sehr verdünnte Lösungen abgeleitet. Berechnet man die äquivalente Leitungsfähigkeit k von Salzlösungen, die den Gehalt p besitzen, und die Fluidität f nach den Formeln $k = a(1 - bp^m)$ und $f = \alpha(1 - b_1 p^m)$, so folgt aus seinen Versuchen und denen von Grotrian mit den schwächsten der von ihm verwendeten Lösungen:

	b	b_1		b	b_1
H_2Cl_2	0,245	0,294	K_2Cl_2	0,293	0,056
H_2SO_4	0,654	0,337	Na_2Cl_2	0,475	0,048
$H_2(NO_3)_2$	0,276	0,102	$(NH_4)_2Cl_2$	0,336	0,032

Zwischen den Werthen b und b_1 zeigen sich also ziemliche Abweichungen, welche indess noch nicht gegen die Analogie (nicht Proportionalität) beider Werthe sprechen.

1057 Grotrian[2]) hat diese Analogie noch weiter verfolgt, indem er die Temperaturcoefficienten der Aenderung der Leitungsfähigkeit k für 22°, welche sich von denen für 18° nur wenig unterscheiden, durch die Leitungsfähigkeit für 18° dividirte und den so erhaltenen Werth $\varkappa = (dk/dt)_{22} \cdot 1/k_{18}$

[1]) W. Lenz, Mem. de St. Petersb. [7] 26, No. 3, p. 1, 1878*. — [2]) Grotrian, Pogg. Ann. 160, p. 238, 1877*; Wied. Ann. 8, p. 529, 1879*.

dem entsprechenden Werthe $\varphi = (df/dt)_{22} \,.\, 1/f_{18}$ verglich, wo f die
idität ist. Beide Werthe stimmen vielfach in ihrem Gange überein,
die folgende Tabelle zeigt, wo p den Procentgehalt der Lösungen
iebt[1]).

p	$10^4\varphi$	$10^4\varkappa$	p	$10^4\varphi$	$10^4\varkappa$	p	$10^4\varphi$	$10^4\varkappa$
HNO_3			19,5	237(?)	—	37,7	721	—
6,2	227	148	20,0	—	145	40,0	—	652
12,4	211	143	29,9	258(?)	—	$KHSO_4$		
18,6	200	138	30,0	—	162	10,00	—	86
24,8	174	138	39,9	249(?)	—	19,63	250	—
31,0	184	140	40,0	—	178	20,00	—	88
37,2	181(?)	146	50,0	—	193	$ZnSO_4$		
HCl			50,2	242(?)	—	5,0	—	226
5	239	159	59,7	259	—	7,4	263	—
10	214	157	60,0	—	213	10,0	—	224
15	190	155	70,0	—	256	11,1	270	—
20	185	153	70,3	302	—	14,8	273	—
NH_4Cl			81,0	—	359	15,0	—	229
5	229	195	81,9	423	—	19,6	294	—
10	212	183	82,0	—	365	20,0	—	242
15	198	169	83,0	—	369	22,6	299	—
20	190	161	84,0	—	369	25,0	—	259
H_3PO_4			84,0	432	—	29,7	345	—
10	260	104	85,0	—	365	30,0	—	274
20	264	114	86,0	—	357	KCl		
30	248(?)	130	87,0	—	349	5,0	—	202
40	295	150	87,6	421	—	10,0	—	189
50	308	174	88,0	—	339	10,2	219	(189)
60	328	207	$NaOH$			15,0	—	180
70	375	252	10,0	—	218	20,0	—	169
H_2SO_4			19,4	359	—	22,2	191	(168)
5,0	—	121	20,0	—	301	25,0	—	167
10,0	249	128	30,0	—	452			

[1]) Die Bestimmungen von φ für H_2SO_4, $NaOH$, $KHSO_4$ von Grotrian,
ie übrigen von Sprung (Pogg. Ann. **139**, p. 399, 1876*), Wijkander (Essig-
äure) (Beibl. **3**, p. 8, 1879*); die Bestimmungen von k nach F. Kohlrausch,
ogg. Ann. **159**, p. 233, 1876* u. Wied. Ann. **6**, p. 1, 145, 1879*.

p	$10^4 \varphi$	$10^4 \varkappa$	p	$10^4 \varphi$	$10^4 \varkappa$	p	$10^4 \varphi$
$NaCl$			30,0	—	217	KNO_4	
5,0	—	218	31,6	235	—	5,0	—
7,9	245	—	35,0	—	237	6,30	246
10,0	—	215	39,7	309	—	10,0	—
14,3	243	—				12,2	225
15,0	—	213	KBr			15,0	—
20,0	—	217	10,0	—	195	17,6	214
23,2	252	—	14,0	217	(188)	20,0	—
25,0	—	228	20,0	—	178		
$LiCl$			23,2	203	(174)	NH_4NO_3	
2,5	—	228	30,0	—	165	5,0	—
5,0	—	224	34,6	179	(157)	6,0	236
7,8	252	—	36,0	—	155	10,0	—
10,0	—	219				12,2	223
13,9	248	—	KJ			20,0	—
20,0	—	221	5,0	—	206	27,1	167
26,9	247(?)	—	8,4	242	(203)	30,0	—
30,0	—	229	10,0	—	201	37,2	169(?)
$BaCl_2$			17,0	219	(190)	40,0	—
5,0	—	215	20,0	—	185	49,8	173(?)
7,6	240	—	30,0	—	167	50,0	—
10,0	—	207	33,0	190	(162)		
15,0	—	201	40,0	—	152	$NaNO_3$	
15,4	226	—	46,0	170	(147)	5,0	—
20,0	—	196	50,0	—	144	7,2	240
24,0	—	193	54,0	158	(142)	10,0	—
24,34	222	—	55,0	—	141	12,3	241(?)
$SrCl_2$						15,2	234
5,0	—	215	NaJ			20,0	—
7,2	244	—	5,0	—	222	30,0	—
10,0	—	209	8,8	247	—	31,5	245
12,5	235	—	10,0	—	216		
$CaCl_2$			17,1	234	—	K_2SO_4	
15,0	—	203	20,0	—	204	5,0	—
15,2	232	—	30,0	—	198	5,2	244
20,0	—	201	35,7	227	—	9,8	235
			40,0	—	198	10,0	—
			55,5	257	—		

[redacted]

	$10^4 \varphi$	$10^4 \varkappa$	p	$10^4 \varphi$	$10^4 \varkappa$	p	$10^4 \varphi$	$10^4 \varkappa$
SO_4			19,3	332	—	10,8	291	—
	—	216	20,0	—	270	13,0	300	—
	238	—	Na_2SO_4			15,0	—	174
	—	204	3,4	255	—	15,3	203	—
	229	—	5,0	—	237	17,2	300	—
	—	194	6,6	247	—	19,6	307	—
	231(?)	—	10,0	—	250	20,0	—	179
	—	192	12,7	257	—	21,4	314	—
$)_4$			15,0	—	257	23,3	315	—
	258	227	Essigsäure			23,9	310	—
	283	—	2,1	216	—	24,4	313	-
	—	242	5,0	—	163	25,0	—	182
	306	—	5,7	272	—	27,7	316	—
	—	253	10,0	—	199	30,0	—	186

emerkenswerth ist, dass das Maximum beider Temperaturcoefficien- **1058**
r Schwefelsäure bei etwa 83 bis 84 Proc. Gehalt fällt; dass die- für Natronlauge sehr hoch sind; dass sich im Allgemeinen beide ıchsender Concentration im nämlichen Sinne ändern. Bei NH_4Cl, K Br, KJ wächst das Leitungsvermögen nahe dem Procentgehalt, ıidität ändert sich nur wenig mit der Concentration. — Die tschwefelsauren Salze sind in den Lösungen dissociirt.

ür alkoholische Lösungen von KCl, NaCl, LiCl, KJ und NaJ, **1059**
bis zu etwa 5 Proc. Salz und von 13,73 bis zu 70 Proc. Alkohol ten, betragen nach C. Stephan[1]) die Quotienten:

$$q = \frac{k_w\,\eta_w}{k_a\,\eta_a},$$

und k_a, η_w und η_a die Leitungsfähigkeiten und Zähigkeiten der igen und alkoholischen Lösungen sind:

Carl Stephan, Wied. Ann. 17, p. 673, 1882*. Ein Satz, wonach das gsvermögen k sehr verdünnter alkoholisch-wässeriger Lösungen von Wasbis zu dem Alkohol-Wasser-Gemisch von stärkster Reibung (54 Procent) lie Formel $k_a = k_w \cdot \eta_w/\eta_a$ ausgedrückt werden kann, also $q = 1$ wäre, noch weiterer Bestätigungen.

	Alkoholgehalt Proc.	Proc. Salz	q
Na Cl	49,00	0,997 — 4,980	1,16 — 1,37
K Cl	"	0,917 — 3,267	1,16 — 1,20
Li Cl	"	0,768 — 3,081	1,17 — 1,33
Na J	"	1,183 — 4,151	1,10 — 1,15
K J	"	1,038 — 2,158	1,18 — 1,32
Na Cl	70,00	0,903 — 1,852	1,85 — 2,12
Li Cl	"	0,672 — 2,654	1,85 — 1,99
K J	"	1,038 — 4,457	1,90 — 1,93
Na Cl	35,11	2,001	1,00, 0,99 *)
K Cl	"	1,802	1,00, 0,98 *)
Na Cl	13,73	2,002	1,11
K Cl	"	1,987	1,10

*) Bei 10 und 20°.

Die Quotienten wachsen also mit der Concentration, nähern sich aber mit steigender Verdünnung einem Grenzwerthe, welcher bei den verschiedenen Alkoholgehalten je der gleiche zu sein scheint. Die Temperaturcoefficienten der Leitungsfähigkeiten entsprechen in sehr verdünnten Lösungen nahezu denen der Fluidität des Lösungsmittels. Letztere sind für die untersuchten Salze:

Alkoholgehalt Proc.	$\Delta f_{15}/f_{10}$	$\Delta f_{25}/f_{20}$
35,11	0,0408	0,0344
49,00	0,0403	0,0345
70,00	0,0380	0,0330

Dieselben nehmen ebenso, wie die Temperaturcoefficienten der Leitungsfähigkeit, bei allen Lösungsmitteln und allen Salzen mit wachsendem Alkoholgehalt ab.

1060 Bei diesen Vergleichungen des Leitungswiderstandes mit der Zähigkeit ist indess, wie ich bereits früher ausdrücklich hervorgehoben habe, wohl zu beachten, dass beide Constanten zwar von ähnlichen, aber durchaus nicht von gleichen Bedingungen abhängen. Bei der Messung

Zähigkeit einer Salzlösung wirkt die Reibung der aneinander vorbei-
nden Salzmolecüle, ebenso der Wassermolecüle und drittens der Salz-
ecüle und Wassermolecüle aneinander: bei der Messung des Leitungs-
erstandes dagegen wirkt die Reibung der Salztheilchen und ihrer
en an der Lösung. Demnach beruht die obige in Ermangelung der Be-
mmung der einzelnen bedingenden Factoren nahe liegende Vergleichung
auf der Parallelisirung einander ähnlicher, aber nicht unmittelbar
ammenhängender Erscheinungen.

Um die Uebereinstimmung der Zahlen in beiden Fällen zu begründen,
man wohl angenommen, dass die Ionen und Salztheilchen bei ihren
anderungen Lösung festhalten und mit sich nehmen; indess scheint
se Annahme doch noch sehr gewagt.

Ganz dasselbe gilt von einer Vergleichung der Leitungsfähigkeiten 1061
it dem Diffusionsvermögen der Salze, auf welche ich [1]) bereits im Jahre
358 aufmerksam gemacht habe.

Nach den Versuchen von Long [2]) scheinen allgemein diejenigen
alze, welche am raschesten diffundiren, auch am besten in wässeriger
Lösung zu leiten, wie beifolgende Tabelle zeigt.

Formel	Diffundirte Molecüle	Leitungs-vermögen	Formel	Diffundirte Molecüle	Leitungs-vermögen	Formel	Diffundirte Molecüle	Leitungs-vermögen
KCl	803	97	NH_4NO_3	680	93	$CaCl_2$	429	75
NH_4Cl	689	95	KNO_3	607	92	$MgCl_2$	392	72
$NaCl$	600	81	$NaNO_3$	524	76	$CoCl_2$	308	—
$LiCl$	541	70	$LiNO_3$	512		$NiCl_2$	304	—
KBr	811	104						
NH_4Br	629	103			Für ½ Mol.	$(NH_4)_2SO_4$	724	76
$NaBr$	509	81	BaN_2O_6	656	69	Na_2SO_4	678	63
KJ	823	103	SrN_2O_6	532		$MgSO_4$	348	37
NaJ	672	84				$ZnSO_4$	332	34
KCy	767	101	$BaCl_2$	450	79	$CuSO_4$	316	33
			$SrCl_2$	432	77	$MnSO_4$	299	-

[1]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 104, p. 170, 1858*. — [2]) Long, Wied. Ann. 9, p. 632, 1880*. Sehr gründliche Untersuchungen über diese Beziehungen bei alkoholischen Lösungen hat neuerdings Lenz, Mémoires de St. Petersb. (7), 30, 1882*, ausgeführt. (Erst nach dem Druck des Textes erschienen.)

Die in der Tabelle angegebenen Zahlen der diffundirten Molecüle sind mit 10^6 zu dividiren, die Leitungsvermögen beziehen sich auf Lösungen, welche resp. 1 oder $1/2$ Molecül des Salzes enthalten.

Ebenso ergiebt sich mit Hülfe der Bestimmungen von Graham über die Diffusion

Formel	Diffundirte Molecüle	Leitungsvermögen
HCl	989	323
HBr	965	311
HJ	994	328
HNO_3	977	334

Bezeichnet man die Wanderungsgeschwindigkeiten des positiven und negativen Ions mit u und v und setzt $n = v/(u + v)$, so ist, wenn d die Diffusionsgeschwindigkeit ist, bei

	$1/2\, n$	d	$1/2\, n d$		$1/2\, n$	d	$1/2\, n d$
$BaCl_2$	0,618	450	277	$ZnSO_4$	0,640	332	212
$SrCl_2$	0,655	432	283	$CuSO_4$	0,645	316	204
$CaCl_2$	0,673	429	288	KCl	0,515	803	413
$MgCl_2$	0,682	392	267	KBr	0,514	811	416
$MgSO_4$	0,630	348	219	KJ	0,505	823	415

Hieraus folgt, da die Werthe v für jede Gruppe die gleichen sind, dass bei zwei Salzen, deren Constanten mit den Indices 1 und 2 bezeichnet werden,

$$d_1 : d_2 = u + v : u_1 + v.$$

D. h. die Diffusionsgeschwindigkeit ist in jeder Gruppe proportional der Summe der Geschwindigkeiten der Ionen.

Indess ist zu beachten, dass sowohl die Werthe u, wie die Werthe d in jeder einzelnen Gruppe selbst schon nur relativ wenig von einander differiren.

Da die Schnelligkeit der Diffusion einmal von der Differenz der Anziehungen der concentrirteren und der verdünnten Lösung gegen das gelöste Salzmolecül, dann von der Reibung desselben an der Lösung abhängt, die galvanische Wanderung der Ionen aber der ersten Bedingung nicht unterworfen ist, sondern nur von der Reibung der getrennten Ionen und der Salzmolecüle an der Lösung abhängt, so können beide Erschei-

nungen nicht ganz übereinstimmen; selbst wenn man annehmen will, dass schon im Salze selbst die Ionen dissociirt hin und her schwingen und sich so bei der Diffusion für sich an der Lösung reiben.

Will man einen vollständigen Einblick in die den Leitungswiderstand 1062
bedingenden Einflüsse gewinnen, so muss man nach den von mir §. 1052 aufgestellten Hypothesen

1) Die Reibung der in der Lösung unzersetzt fortgeführten Salzmolecüle an ersterer

2) Die Reibung der beiden Ionen des zersetzten Salzes an der Lösung einzeln messen.

Von diesen Bestimmungen kann sich die erste bei einer vollständigen Untersuchung der Zähigkeit der Flüssigkeiten noch am ehesten ergeben, indess fehlen noch die erforderlichen Data und theoretischen Entwickelungen; die zweite ist wohl kaum vollständig auszuführen.

Dennoch kann man unter gewissen vereinfachenden Bedingungen 1063
versuchen, den Leitungswiderstand mit der Wanderung der Ionen in eine nähere Beziehung zu bringen.

So hat F. Kohlrausch[1]) die Reibung der unzersetzt vom Strome fortgeführten Salztheilchen bei Seite gelassen und nur die Reibung der beiden getrennt wandernden Ionen des in der Lösung elektrolysirten Salzes berücksichtigt, und auch hierbei zunächst die Verhältnisse in relativ verdünnten Lösungen betrachtet, in welchen er annehmen kann, dass die Ionen sich weit überwiegend nur an dem Wasser der Lösung reiben. Dann folgt unmittelbar aus den obigen Hypothesen, dass einem jeden elektrochemischen Elemente, wenn es in gleichen Zuständen aus den zersetzten Molecülen ausgeschieden wird, in sehr verdünnten Lösungen derselbe Widerstand zukommt, gleich viel, aus welchem Elektrolyt dasselbe austritt, und dass sich aus den somit ein für alle Mal fest stehenden Widerständen der einzelnen Ionen der Widerstand der Elektrolyten berechnen lässt. Hierauf basiren die folgenden Betrachtungen von F. Kohlrausch.

Ein Würfel von dem Volumen Eins enthalte eine Lösung von einem 1064
Molecül eines Elektrolyts. Dann ist ihr Leitungsvermögen k gleich ihrem molecularen Leitungsvermögen λ. Wirkt an den gegenüberliegenden Seiten des Cubus die Potentialdifferenz Eins, so ist die Stromintensität I dem Werthe λ gleich (wenn in der Ohm'schen Formel $I = Ek$ gesetzt wird). Wird das Kation und Anion des Elektrolytes mit den resp. Geschwindigkeiten U und V fortbewegt, und enthalten sie die Elektricitätsmengen $\pm E$, welche für die Ionen verschiedener Elektrolyte die

---

[1]) F. Kohlrausch, Göttinger Nachrichten 17. Mai 1876*; Wied. Ann. 6, p. 160 u. flgde., 1879*.

gleichen sind, so ist die Stromintensität auch $I = E(U + V)$, oder wenn $EU = u$, $EV = v$ gesetzt wird

$$I = \lambda = u + v \quad \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

Die Werthe u und v bezeichnet F. Kohlrausch als moleculare Leitungsvermögen der Ionen.

Die Ueberführungszahl des Anions n ist nach Hittorf

$$n = \frac{v}{u + v} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 2)$$

woraus folgt:

$$u = (1 - n)\lambda, \qquad v = n\lambda \quad \ldots \ldots \quad 3\text{a u. b})$$

1065 Berechnet man die Werthe u und v für verschiedene Salze, so ergeben sich nach F. Kohlrausch folgende Resultate.

1) Salze mit einwerthigem Metall- und einwerthigem Säureradical.

Für verdünnte Lösungen verschiedener Kalium- und Natriumsalze ergiebt sich der den beiden Metallen entsprechende Werth von u:

		Chloride	Jodide	Nitrate	Acetate	Mittel
K	$10^7 u$	48	51	46	47	48,0
Na	$10^7 u$	31	34	29	31	31,2
Li	$10^7 u$	21*	22,8	—	—	— [1]

Ebenso erhält man die Werthe v aus den Beobachtungen für die Kalium- und Natriumsalze aus den

		Cl	J	NO_3	$C_2H_3O_2$
K-Salzen	$10^7 v$	50	52	45	23
Na-Salzen	$10^7 v$	51	51	46	23
Li-Salzen	$10^7 v$	49*	53*	—	—

Die extremen Werthe von $10^7 u$, welche nach der erwähnten Annahme von F. Kohlrausch einander gleich sein sollten, weichen also für Kalium um 10,3, für Natrium um 15,9, für die zwei untersuchten Lithiumsalze um 8,2 Proc. von einander ab, während die Werthe $10^7 v$ für die elektronegativen Bestandtheile, wie sie aus den für die Kalium- und Natriumsalze direct gewonnenen Resultaten sich ergeben, etwa nur um 2 Proc. von einander differiren.

Nimmt man für die erwähnten Ionen und diejenigen ähnlicher Salze die Mittelwerthe für $10^7 v$ und $10^7 u$, so sind sie für

	K	NH_4	Na	Li	Ag	H		
$u \cdot 10^7 =$	48	47	31	21	40	278		
	Cl	Br	J	CN	F	NO_3	ClO_3	$C_2H_3O_2$
$v \cdot 10^7 =$	49	53	53	50	30	46	40	23

---

1) Die mit * bezeichneten Werthe nach Kuschel, §. 865.

hnet man mittelst dieser Zahlen rückwärts nach den Gleichun- 1066
2 §. 1064 die Werthe λ und n, so erhält man die in folgender
rzeichneten Werthe, in der unter Δ die Abweichung der be-
Werthe von den beobachteten angegeben ist:

	Mol. Leitungsvermögen $\lambda . 10^7$			Ueberführungszahl n des Anions		
	beob.	ber.	Δ	beob.	ber.	Δ
. . . .	97	97	±	0,51	0,50	— 0,01
. . . .	95	96	+ 1	0,51	0,51	±
. . . .	81	80	— 1	0,62	0,61	— 0,01
. . . .	70	70	±	—	0,70	—
. . . .	323	327	+ 4	0,19	0,15	— 0,04
. . . .	104	101	— 3	0,51	0,52	+ 0,01
. . . .	103*	100	— 3	—	0,53	—
. . . .	81*	84	+ 3	—	0,63	—
. . . .	311	331	+ 20	0,19	0,16	— 0,03
. . . .	103	101	— 2	0,50	0,52	+ 0,02
. . . .	102	100	— 2	—	0,53	—
. . . .	84	84	±	0,60	0,63	— 0,03
. . . .	76	74	— 2	—	0,72	—
. . . .	328	331	+ 3	0,25	0,16	— 0,09
. . . .	101	98	— 3	0,47	0,51	+ 0,04
. . . .	78	78	—	—	0,38	—
. . . .	92	94	+ 2	0,50	0,49	— 0,01
. . . .	93	93	±	—	0,50	—
. . . .	76	77	+ 1	0,61	0,60	— 0,01
. . . .	84	86	+ 2	0,53	0,53	±
. . . .	334	324	— 10	0,14	0,14	±
. . . .	89	88	— 1	0,46	0,45	0,01
. . . .	70	71	+ 1	0,33	0,32	0,01
$)_2$	55	54	1	0,43	0,43	±
$)_2$		63	—	0,37	0,47	±

it * bezeichneten Werthe nach Lenz, Pogg. Ann. 160, p. 427*.
. 710*.

2) Zweiwerthige Metalle mit …
Wird der Werth v aus den für die v…
nen Werthen λ und n, vergl. Gleichung 3…
nahe dieselben Werthe wie oben für das C…

	$10^7\lambda$	$10^3 n$	$10^7\lambda . n = 10^7 . v$	
$BaCl_2$	794	62	49,2	$MnCl_2$
$SrCl_2$	774	65	50,3	$ZnCl_2$
$CaCl_2$	750	67	50,2	CuN_2O_6
$MgCl_2$	719	68	48,8	SrN_2O_6
$ZnCl_2$	681*	70	47,7	

Die Maximaldifferenz der Werthe $10^7 v$ be…
von CuN_2O_6) 5,3 Proc. Unter Beibehaltung d…
von v für die negativen Ionen und der folgend…

	½ Ba	½ Sr	½ Ca	½ Mg	½ Z…
$u . 10^7 =$	29	28	26	23	20 (2…

ergiebt sich demnach

	Mol. Leitungsvermögen $\lambda . 10^7$		
	beob.	ber.	Δ
$BaCl_2$	79	78	— 1
$SrCl_2$	77	77	±
$CaCl_2$	75	75	±
$MgCl_2$	72	72	±
$ZnCl_2$	68* (77)**	69 (72)[1])	+ 1 (— 4)[1])
$BaBr_2$	88*	82	— 6
$CaBr_2$	73*	79	+ 6
$ZnBr_2$	69*	73	+ 4
BaJ_2	88*	82	— 6

[1]) Die mit * bezeichneten Zahlen nach Lenz, die mit …
Long, Wied. Ann. 11, p. 37, 1880*.

[redacted]

	Mol. Leitungsvermögen $\lambda . 10^7$			Ueberführungszahl n des Anions		
	beob.	ber.	Δ	beob.	ber.	Δ
$\frac{1}{2} Ca J_2$	73*	79	+ 6	0,68	0,67	— 0,01
$\frac{1}{2} Mg J_2$	—	76	—	0,66	0,70	+ 0,04
$\frac{1}{2} Zn J_2$	70	73	+ 3	0,68	0,73	+ 0,05
$\frac{1}{2} Ba (N O_3)_2$	69	75	+ 6	0,61	0,61	±
$\frac{1}{2} Ca (N O_3)_2$	71	72	+ 1	0,59	0,64	+ 0,05
$\frac{1}{2} Sr (N O_3)_2$	69**	74	+ 5	—	—	—
$\frac{1}{2} Mg (N O_3)_2$	68**	69	+ 1	—	0,67	—
$\frac{1}{2} Cu (N O_3)_2$	72**	75	+ 3	0,59	0,61	+ 0,02
$\frac{1}{2} Mn Cl_2$	75**	73	— 3	0,68	0,67	— 0,01

3) Einwerthige Metalle mit zweibasischen Säuren. 1068
Aus den Bestimmungen für die schwefelsauren Salze folgt für $\frac{1}{2} S O_4$ und die kohlensauren Salze $\frac{1}{2} C O_3$

	$10^8 \lambda$	n	$10^7 v$		$10^8 \lambda$	n	$10^7 v$
$K_2 S O_4$ . . .	788	0,50	39,4	$K_2 C O_3$* . . .	—	0,39	30,4
$Na_2 S O_4$ . . .	634	0,63	39,9	$Na_2 C O_3$* . .	—	0,50	27,5
$H_2 S O_4$ . . .	2060	0,20	41,2	$Li_2 C O_3$* . . .	—	0,59	—
$Li_2 S O_4$* . . .	—	0,62	32,4				

Die Maximaldifferenz beträgt $10^7 v$, für die schwefelsauren Salze 4,4, für die kohlensauren 10 Proc. Aus allen Resultaten folgt im Mittel

	$\frac{1}{2}(K_2)$	$\frac{1}{2}(N H_4)_2$	$\frac{1}{2}(Na_2)$	$\frac{1}{2}(Li_2)$	$\frac{1}{2}(Ag_2)$	$\frac{1}{2}(H_2)$
$10^7 u$	40	37	22	11	32	166

	$\frac{1}{2}(S O_4)$	$\frac{1}{2}(C O_3)$
$10^7 v$	40	36

*) Die mit * bezeichneten Zahlen von Kuschel (§. 665), welcher aus den kohlensauren Salzen $10^7 u$ für $(\frac{1}{2} K_2) = 47,6$ für $(\frac{1}{2} Na_2) = 27,5$; $10^7 v$ für $\frac{1}{2} CO_3$ gleich 29 berechnet.

Die Werthe für die Metalle sind hier um 8 bis 11, für den Wasserstoff um 112 kleiner, als bei den Verbindungen mit den einwerthigen negativen Gruppen.

Daraus folgt:

	Mol. Leitungsvermögen $\lambda . 10^7$			Ueberführungszahl n des Anions		
	beob.	ber.	Δ	beob.	ber.	Δ
$\frac{1}{2} K_2 SO_4$	79	80	+ 1	0,50	0,50	±
$\frac{1}{2} (NH_4)_2 SO_4$	76	77	+ 1	—	0,52	—
$\frac{1}{2} Na_2 SO_4$	63	62	— 1	0,63	0,65	+ 0,02
$\frac{1}{2} Li_2 SO_4$	51	51	±	—	0,78	—
$\frac{1}{2} Ag_2 SO_4$	—	72	—	0,56	0,56	±
$\frac{1}{2} H_2 SO_4$	206	206	±	0,20	0,19	— 0,01
$\frac{1}{2} K_2 CO_3$	78	76	— 2	—	0,47	—
$\frac{1}{2} Na_2 CO_3$	55	58	+ 3	—	0,62	—

Die Vergleichung der berechneten und beobachteten Werthe ist hier nicht ganz maassgebend, da die Zahl n nur je für eine Verbindung von K, Na, Ag und H bestimmt ist. Für oxalsaures Kali ist $10^7 \lambda = 80$, woraus mit dem für Kalium gefundenen Werthe für $\frac{1}{2} (C_2 O_4)$ $10^7 v = 40$ folgt, während nach der von Hittorf gefundenen Ueberführungszahl $m = 2,6$ für eine 20 procentige Lösung $n = 0,44$, was damit stimmt, sich ergiebt. Dieser Werth ist dem für $\frac{1}{2} SO_4$, (40) nahe gleich; es müssten also in verdünnten Lösungen $H_2 SO_4$ und $H_2 C_2 O_4$ nahe gleiches moleculares Leitungsvermögen besitzen, während factisch das letztere 2,5 mal kleiner ist.

1069 4) Zweiwerthige Metalle mit einem zweibasischen Säureradical (SO_4).

Für diese Salze ergiebt sich für

$$\begin{array}{lcccc} & \frac{1}{2} Mg & \frac{1}{2} Zn & \frac{1}{2} Cu & \frac{1}{2} SO_4 \\ 10^7 u = & 14 & 12 & 12 & 10^7 v = 22 \end{array}$$

Diese Werthe weichen von den früheren sehr bedeutend ab. Mittelst derselben ist

---

[1]) Kuschel findet für KOH $n = 0,74$, für NaOH 0,82, für LiOH 0,86, und $10^7 u$ für K = 51,3, für Na = 32, für Li = 21; dagegen $10^7 v$ für OH aus dem Kali, Natron und Lithion resp. 146,5, 145,9, 129, also im Mittel 140.

	Mol. Leitungsvermögen $10^7 \lambda$			Ueberführungszahl n des Anions		
	beob.	ber.	Δ	beob.	ber.	Δ
$)_4$	37	36	− 1	0,63	0,61	− 0,02
$_4$	34	34	±	0,64	0,65	+ 0,01
$_4$	33	34	+ 1	0,64	0,65	+ 0,01

Alkalien. 1070

nmt man dieselben als nach der Formel R + OH zusammen-
an und behält die früheren Werthe $10^7 u$ für die Metalle bei, so
)H $10^7 v = 141$ (nach Kuschel 140), woraus folgt

	Mol. Leitungsvermögen $10^7 \lambda$			Ueberführungszahl n des Kations		
	beob.	ber.	Δ	beob.	ber.	Δ
. . . .	198	189	− 9	0,23	0,25	+ 0,02
. . . .	178	171	− 7	0,16	0,18	+ 0,02
. . . .	150	162	+ 12	—	0,13	—
H_2	166	170	+ 4	—	0,17	—

der Betrachtung der vorstehenden Zahlen ist nicht zu verkennen, 1071
nigstens für jede einzelne Gruppe die molecularen Leitungsver-
u und v der Ionen für die verschiedenen Verbindungen in sehr
ten Lösungen nicht allzu weit von einander abweichen und
den Mittelwerthen derselben berechneten Werthe der Leitungs-
t und Ueberführungszahlen mit den beobachteten Werthen
timmen. Indess zeigen sich doch auch hier schon ziemliche
zen, die bei den sorgfältigen Bestimmungen nicht wohl auf Be-
gsfehlern beruhen können und, wie oben bemerkt, z. B. bei den
u für die verschiedenen Salze von Kalium und Natrium bis zu
15,9 Proc. steigen. Berechnet man die Ueberführungszahl des
ür die Wasserstoffsäuren, indem man für das Kation die Mittel-
beibehält, so steigen die Differenzen zwischen den beobachteten
echneten Werthen von 19 (*HBr*) bis zu 36 Proc. (*HI*). Ebenso
sich in der zweiten Gruppe die Differenzen der beobachteten und

berechneten molecularen Leitungsvermögen bei $^1/_2 Ba I_2$ und $^1/_2 Ba Br_2$, $^1/_2 Ca I_2$, $^1/_2 Ba(NO_3)_2$ auf resp. 6,8, 8,2 und 8,7 Proc., die Unterschiede zwischen den berechneten und beobachteten Ueberführungszahlen n bei $^1/_2 Mg I_2$, $^1/_2 Zn I_2$, $^1/_2 Ca(NO_3)_2$ auf 5,9, 7,3 und 8,5 Proc. In der Reihe der Salze einwerthiger Metalle mit zweibasischen Säuren sind gar die Werthe u für die Metalle um 17 bis 52, für den Wasserstoff um 40 Proc. kleiner zu nehmen, als bei den ersten Gruppen; ebenso weichen für die schwefelsauren Salze des Magnesiums, Zinks und Kupfers die Werthe u von den früheren sehr bedeutend ab.

Hieraus folgt, dass unter Annahme der bisher festgestellten Ionen die Reibung derselben allein an dem Wasser noch nicht zur allgemeinen Berechnung des Leitungswiderstandes genügt, vielmehr daneben noch andere Momente hinzu gezogen werden müssen. Am nächsten liegt hier die Berücksichtigung der von mir neben der Reibung der Ionen hervorgehobenen Reibung des unverändert fortgeführten Salzes, auf deren Einfluss auch durch die Analogie zwischen der Zähigkeit und dem Leitungswiderstande hingewiesen wird.

1072 Man hat diese Abweichungen indess auch in der Weise zu erklären versucht, dass man hinstellte, die Ionen der Elektrolyte könnten unter verschiedenen Umständen andere sein, als die bisher angenommenen. Da sich aber die letzteren factisch an den Elektroden absetzen und sich nur noch nebenbei die Concentration ändert, so lag hierbei die Vermuthung nahe, dass die neuen Ionen sich nur dadurch von den älteren unterschieden, dass letztere mit einer Menge des unveränderten Salzes oder des Lösungsmittels beladen wären. So könnte man etwa Chlorkalium als $K_n Cl_n$ ansehen, welches in $K + m\,KCl$ und $Cl + (n - m - 1)\,KCl$ zerfiele. Indess sind derartige Verbindungen[1]) durchaus noch nicht bekannt und rein hypothetisch.

1073 Entsprechend könnte man die sehr schlechte Leitungsfähigkeit der wasserfreien Chlorwasserstoff- und Cyanwasserstoffsäure gegenüber der guten Leitung der wässerigen Säuren durch die Hypothese begründen, dass in den Lösungen bestimmte Hydrate, z. B. $HCl + H_2O$[2]), vorhanden sind, welche sich etwa nach der Formel $Cl + H_3O$ oder $H + ClH_2O$ zerlegten, wo dann das positive Ion H_3O secundär in H_2O und H oder das negative ClH_2O in Cl und H_2O zerfiele.

Auch Schwefelsäure bildet verschiedene Hydrate und dadurch könnten die wiederholten Maxima des Widerstandes für $H_2O + H_2SO_4$ und H_2SO_4 bedingt sein, welche zugleich Maxima der Erstarrungstemperatur zeigen[3]).

---

[1]) Vergleiche Wanklyn, J. Chem. Soc. 7, p. 199, 1869*. — [2]) J. Thomsen, Pogg. Ann. Jubelband, p. 135, 1874*. — [3]) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 159, p. 274, 1876*.

Auch beim Kalihydrat könnte man im Zweifel sein, ob dasselbe ..n der Formel $K + OH$ oder $\frac{1}{2}(KH + O)$ zerlegt wird. Nach experimentellen Unterlagen ist erstere Formel die wahrschein..ere [1]).

Andererseits könnten, wenn zwei Lösungen, z. B. von Chlorkalium 1074
..d schwefelsaurem Kali gleiche Mengen Kalium, also resp. $2n$ Molecüle ..l und n Molecüle K_2SO_4 oder $BaCl_2$ in denselben Volumen enthalten und ..ter einander durch denselben Strom elektrolysirt werden, die Molecüle ..ider Lösungen so geordnet sein, dass sie in der Lösung von K_2SO_4 oder ..Cl_2 nur halb so viele Reihen von gleich abstehenden Molecülen bil..ten, als in der KCl-Lösung. Sind dann die Ionen von KCl resp. K ..d Cl, von K_2SO_4 resp. K_2 und SO_4, von $BaCl_2$ resp. Ba und Cl_2 und ..gen dieselben je den Molecularabstand zusammen in gleichen Zeiten ..rück, so würden wiederum aus beiden Lösungen an den negativen Elek..oden gleichzeitig gleiche Mengen Kalium resp. $\frac{1}{2}Ba$, an den positiven ..ie äquivalenten Mengen Cl und $\frac{1}{2}SO_4$ abgeschieden. Zugleich müsste Molecül SO_4 in K_2SO_4 die doppelte negative Elektricitätsmenge ent..alten, wie 1 Atom Cl in KCl; in beiden Verbindungen aber je 1 Atom ..K die gleiche positive Elektricitätsmenge. Dann könnte die Reibung des ..ei der Elektrolyse von K_2SO_4 wandernden K_2 eine andere sein, als die ..es K bei der Elektrolyse von KCl, wodurch sich die Unterschiede der Werthe u in den Reihen 1 und 3 erklären liessen. Indess sind auch diese Vorstellungen rein hypothetisch, da man über die Beschaffenheit der Salzmolecüle in den Lösungen kaum etwas weiss.

Endlich können in gewissen Fällen die Salze in der Lösung in 1075
grösserem oder geringerem Grade dissociirt sein, wie z. B. vom schwefelsauren Eisenoxyd bekannt ist.

Dadurch können sich z. B. bei den schwefelsauren Salzen der Magnesiumgruppe die Verhältnisse vollständig ändern. Indess zeigt sich z. B. bei $MgCl_2$ u. s. f., wo diese Dissociation ebenso wahrscheinlich ist, kein Einfluss. Für die Annahme einer solchen Dissociation bei den schwefelsauren und kohlensauren Salzen der dritten Gruppe dürfte kaum ein zwingender Grund vorhanden sein (auch bei den Diffusionsversuchen hat sich eine solche nicht gezeigt).

---

1) Siehe die Versuche von Janeczek §. 611. F. Kohlrausch (Wied. Ann. 6, p. 181, 1879*) entscheidet sich für die zweite Ansicht, da der Wasserstoff als Kation eine grosse Beweglichkeit habe, welche zugleich mit einem geringen Widerstande zusammenhängen würde, während eine solche für die Gruppe OH nicht constatirt wäre. Ob auch die wässerige Lösung des Ammoniaks ein etwa nach der Formel $NH_4 + OH$ oder $\frac{1}{2}(NH_4H + O)$ zusammengesetzter Elektrolyt ist, ist nicht festzustellen, da eine 30procentige Lösung doch nur etwa 100mal besser leitet wie Wasser, ähnlich wie andere Gemische von letzterem mit schlechten Leitern (Wied. Ann. 6, p. 190, 1879*); es müsste denn obige Verbindung entgegen dem Verhalten des Kalihydrats selbst äusserst schlecht leiten.

1076 Nach allen diesen Betrachtungen glaube ich, dass, wenn auch die erwähnten, zum Theil freilich sehr hypothetischen Einflüsse die Abweichungen der Beobachtungen von den von F. Kohlrausch theoretisch abgeleiteten Sätzen theilweise bedingen könnten, doch zunächst noch die Untersuchung der zweiten von mir hervorgehobenen Ursache des Widerstandes, der Fortführung unveränderten Salzes in der Lösung neben der der Ionen, welche bei den angeführten Betrachtungen noch nicht berücksichtigt worden ist, als erste Aufgabe zur Entscheidung dieser Fragen anzusehen ist, ehe jene etwaigen anderen Einflüsse herbei zu ziehen wären.

1077 Bei concentrirteren Lösungen ändern sich die Verhältnisse, da dann die Reibung der Ionen und des fortgeführten Salzes an den benachbarten Salztheilen nicht mehr zu vernachlässigen ist. In Uebereinstimmung mit der erwähnten Hypothese ist es daher erklärlich, dass bei den Salzen (KCl u. s. f. NH_4Cl), bei denen innerhalb gewisser Grenzen mit wachsender Concentration die Ueberführungszahl constant bleibt, auch die Leitungsfähigkeit dem Salzgehalte proportional zunimmt, diese Zunahme aber geringer ist, wenn die Ueberführungszahl abnimmt [1]).

Die Annahme einer Dissociation in den verdünnteren Lösungen, welche etwa diese Unterschiede bedingen sollte, ist nicht immer nachzuweisen.

1078 Die Zunahme der Leitungsfähigkeit der Elektrolyte mit der Temperatur lässt sich ohne Weiteres auf eine Verminderung der Reibungswiderstände der Ionen, resp. des Elektrolyten, im Lösungsmittel reduciren. Eine etwaige Lockerung des chemischen Zusammenhangs [2]) der Ionen, resp. eine Allotropisirung der Ionen bei der Abscheidung aus dem Molecül, könnte dieselbe aber nicht wohl bedingen, da, wie schon erwähnt, bei constantem Strom, die bei der Trennung der Ionen eines Molecüls verbrauchte Arbeit stets bei der Neubildung der Molecüle aus den einander begegnenden Ionen der Nachbarmolecüle wieder gewonnen wird. Würde die Vermehrung der lebendigen Kräfte der Ionen bei jeder Trennung auch nach der Wiedervereinigung zum Theil fortbestehen, so müsste zuletzt auch in dem Elektrolyt selbst eine Zersetzung der einzelnen Molecüle stattfinden.

1079 Aus den Ueberführungszahlen und dem Leitungsvermögen der Lösungen der Elektrolyte lassen sich nach F. Kohlrausch [3]) die absoluten Geschwindigkeiten berechnen, mit denen sie sich gegen die Elektroden unter Einfluss einer bestimmten elektromotorischen Kraft hinbewegen.

---

[1]) F. Kohlrausch, l. c. — [2]) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 159, p. 271, 1876*. — [3]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6, p. 196 u. flgde. 1879*. Aehnliche Berechnungen bereits von Budde, Pogg. Ann. 156, p. 618, 1875*.



n man nur die Wanderung der Ionen, nicht auch die des unzersetzten tes als maassgebend ansehen will.

Wirkt die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes einem Schliessungskreise, der ein Voltameter enthält und dessen sammtwiderstand gleich einer Quecksilbereinheit (einer Quecksilberle von 1 qmm Querschnitt und 1000 mm Länge) ist, so werden im tameter in 1 Secunde 0,01204 mg Wasserstoff abgeschieden.

Dieselbe elektromotorische Kraft wirke an den gegenüberliegenden tenflächen eines Würfels von 1 mm Kante, welcher mit der Lösung eines ktrolytes erfüllt ist, dessen Leitungsvermögen gegen das des Quecksers gleich $10^{-8}.k$ sei. Dann werden an den Elektroden resp. 1204 . $10^3 . 10^{-8} k = 0{,}01204 . 10^{-5} k$ Aequivalente der Ionen des Elek-lytes (in Milligrammen ausgedrückt) ausgeschieden.

Sind n und $1-n$ die relativen Ueberführungszahlen des Anions d Kations, enthält die Lösung m Aequivalente des Elektrolytes in mm, so sind die Wege, welche sie in einer Lösung von nur 1 Aeq. rücklegen würden

$$U = 0{,}01204 . 10^{-5} k (1-n) m^{-1}; \quad V = 0{,}01204 . 10^{-5} k . n . m^{-1}.$$

So ist z. B. das Leitungsvermögen einer Chlorammoniumlösung, lche in 1 ccm 1 Aeq., also in 1 cmm $m = 0{,}001$ Aeq. enthält, k 904 . 10^{-8}. Nach Hittorf ist für verdünnte Lösungen $n = 0{,}510$, o $1 - n = 0{,}490$. Danach wird

$$U_D = 0{,}05330\ 10^{-11}\ \text{mm/sec}; \quad V_D = 0{,}05552\ 10^{-11}\ \text{mm/sec}.$$

Wirkt an den Endflächen des Elektrolytes die elektromotorische aft eines Volts, so werden diese Zahlen, da $1 D = 1{,}124$ Volts ist,

$$U_V = 0{,}0485 . 10^{-11}\ \text{mm/sec}; \quad V_V = 0{,}0510 . 10^{-11}\ \text{mm/sec}.$$

Aus den genaueren Ueberführungszahlen n, welche durch Inter- 1080
lation zwischen den von Hittorf beobachteten Werthen gewonnen rden, so wie den Werthen k berechnet danach F. Kohlrausch die den folgenden Tabellen zusammengestellten Werthe (siehe wegen der rin enthaltenen Zahlen auch den folgenden Paragraphen).

a) Bei verschiedenem Gehalte an Aequivalenten der Elektrolyte Milligrammen in 1 ccm:

m	$NH_4 + Cl$		$\frac{1}{2}Mg + Cl$		$H + \frac{1}{2}SO_4$	
	$U \cdot 10^{11}$	$V \cdot 10^{11}$	$U \cdot 10^{11}$	$V \cdot 10^{11}$	$U \cdot 10^{11}$	$V \cdot 10^{11}$
0	0,0502	0,0529	0,0246	0,0529	0,179	0,043
0,5	0,0490	0,0514	0,0218	0,0493	0,175	0,039
1	0,0473	0,0501	0,0187	0,0452	0,166	0,034
2	0,0449	0,0477	0,0142	0,0383	0,153	0,031
4	0,0412	0,0445	0,0084	0,0265	0,125	0,027
6			0,0049	0,0178	0,095	0,025
8	$\frac{mm}{sec}$		0,0025	0,0109	0,071	0,022
10			0,0011	0,0056	0,0518	0,0188
12					0,0370	0,0160
14			$\frac{mm}{sec}$		0,0263	0,0134
16					0,0185	0,0109
18					0,0129	0,0087
(20)					0,0088	0,0069
(22)					0,0059	0,0054

b) In verdünnter Lösung ist:

	1 mm lange Säule. Die Geschwindigkeit beträgt durch elektromotorische Kraft		Wenn Geschwindig keit $= 1 \frac{mm}{sec}$, so e fährt jedes Millig die Kraft Kilogr.-Gewicht
	1 Volt $\frac{mm}{sec}$	1 Daniell $\frac{mm}{sec}$	
	Salze mit einwerthigen Säuren		
H	0,300	0,337	32500
K	0,052	0,058	4800
NH_4	0,050	0,056	10800
Na	0,034	0,038	12500
Li	0,022	0,025	61600
Ag	0,043	0,048	2100
Cl	0,053	0,059	5200
Br	0,057	0,065	2100



	1 mm lange Säule. Die Geschwindigkeit beträgt durch elektromotorische Kraft		Wenn Geschwindigkeit $= 1 \frac{mm}{sec}$, so erfährt jedes Milligr. die Kraft Kilogr.-Gewicht
	1 Volt $\frac{mm}{sec}$	1 Daniell $\frac{mm}{sec}$	
. . . .	0,057	0,065	1300
. . . .	0,032	0,036	16000
. . . .	0,054	0,061	7000
. . . .	0,049	0,055	3200
. . . .	0,043	0,048	2700
. . . .	0,025	0,028	6700
. . . .	0,031	0,035	4500
. . . .	0,030	0,034	7300
. . . .	0,028	0,031	17700
. . . .	0,025	0,028	33000
. . . .	0,022	0,024	13900
. . . .	0,031	0,035	9800
Einwerthige Metalle mit zweiwerthigen Säuren			
. . . .	0,179	0,201	54500
. . . .	0,043	0,048	5800
. . . .	0,039	0,044	13700
. . . .	0,024	0,027	17800
. . . .	0,012	0,014	113000
. . . .	0,034	0,039	2600
. . . .	0,043	0,048	4700
. . . .	0,039	0,044	8300
Zweiwerthige Metalle mit Schwefelsäure			
. . . .	0,015	0,017	54000
. . . .	0,013	0,014	93000
. . . .	0,013	0,014	94000
. . . .	0,024	0,027	8000

absoluten Geschwindigkeiten sind also im Ganzen sehr klein. ı Zahlen der ersten Tabelle nehmen dieselben bei wachsender ation ab.

1081 Aus den von F. Kohlrausch (l. c.) berechneten Werthen der Geschwindigkeiten der Ionen können wir auch die Kraft ableiten, mit der die Ionen bewegt werden.

Als Einheit der Kraft bezeichnen wir diejenige, welche der Masse von 1 mg die Geschwindigkeit Eins ertheilt und welche somit in Gewichtseinheiten gleich 1/9810 mg ist. Wir wählen als Einheiten der elektromotorischen Kraft und Stromintensität die elektromagnetischen (Weber'schen) Einheiten. Dann scheidet ein Strom von der Intensität Eins in einer Secunde 0,001042 mg Wasserstoff, resp. von einem Ion, dessen Aequivalent A ist, $0{,}001042\,A$ mg ab[1]).

Wirkt an den um 1 mm von einander entfernten Enden des 1 mm grossen Würfels, in welchem ein elektrochemisches Aequivalent des Elektrolytes enthalten ist, die Potentialdifferenz Eins, so wirkt dieselbe auf die Elektricitätseinheit oder jedes Aequivalent der Ionen mit der Kraft Eins = 1/9810 mg. Sie ertheilt den Ionen die Geschwindigkeiten U (resp. V). Soll die Kraft so gross sein, dass sie nicht dieses elektrochemische Aequivalent, sondern die Gewichtseinheit (1 mg) mit der Geschwindigkeit Eins (1 mm) bewegt, so muss sie gleich

$$\frac{1}{9810} \cdot \frac{1}{0{,}00104\,A\,U}\ \mathrm{mg}$$

sein. Auf diese Weise sind die in der Tabelle, §. 1080, berechneten Werthe gefunden. Die Kräfte sind demnach ganz enorm.

Indess kann man berechnen, dass die Kräfte, welche bei der Fortführung eines Flüssigkeitsmolecüls an einer Schicht derselben Flüssigkeit in Thätigkeit treten, von derselben Grössenordnung sind.

Nimmt man den Abstand der Wassermolecüle zu $4^0\,10^{-7}$ mm[2]), so würde eine Molecülschicht, welche 1 mg wiegt, 2,5 qm einnehmen und die Kraft, welche erforderlich wäre, um sie mit einer dem Molecularabstande gleichen Geschwindigkeit an zwei gleichen beiderseits ihr anliegenden Schichten zu bewegen, gleich 0,54 g gleich sein. Um der Schicht also die Geschwindigkeit Eins zuzuertheilen, wäre die Kraft 1300 kg erforderlich[3]).

1082 Auch bei geschmolzenen, wasserfreien Salzen hat man die relativ gute Leitungsfähigkeit im Gegensatz zu der Isolation durch wasserfreie Chlorwasserstoffsäure und Blausäure auf eine Dissociation jener Salze zurückzuführen versucht; indess ist ein Entweichen von Chlor oder Kohlensäure, selbst bei längerem Schmelzen von Chlorblei, Chlorsilber oder kohlensaurem Natron u. s. f. nicht nachzuweisen.

Dass die Salze geschmolzen schlechter leiten als im gelösten Zustande, könnte, event. wie bei der wasserfreien und gelösten Chlorwasserstoffsäure,

---

[1]) Der neuerdings dafür gefundene Werth 0,001047 weicht hiervon wenig ab. — [2]) Dies folgt aus O. E. Meyer, Kinetische Gastheorie p. 232*. — [3]) F. Kohlrausch, l. c.



n die geringere Reibung der Ionen und des Salzes am Lösungsmittel ert werden.

Bemerkenswerth ist, dass die Salze sich hierbei sehr verschieden lten. Während bei Chlor- und Bromsilber der Widerstand beim rren der geschmolzenen Massen sehr stark zunimmt und dann beim ihlen auf 20° auf mehr als das Millionenfache des ersten Werthes t, ändert er sich beim Erstarren des bei 540° geschmolzenen Jod- rs nicht, sondern wächst erst bei 145°, wo dasselbe aus den amor- in den krystallinischen Zustand übergeht [1]). Selbst bei Zimmer- eratur leiten die Salze noch elektrolytisch. Der Grund dieses rmen Verhaltens ist noch nicht anzugeben.

---

1) Wilh. Kohlrausch, Wied. Ann. 17, p. 643, 1882* (während des ckes erschienen).

Sechstes Ca

Theorie der Elektricitätser heterogener

1083 An die Betrachtung der elektrolyt unmittelbar die Untersuchung übe tricitätserregung beim Contact

Die Elektricitätserregung bei Berühr dem Beginn der galvanischen Elektricitä gefasst worden. Von seinen Fundame Volta[1]) zuerst, dass allein bei der die Elektricitäten entwickelt würden, we nicht der Spannungsreihe angehörten, im bald der Nachweis der Elektricitätserreg und Flüssigkeiten geführt wurde, so n regungsart an, zu welcher später noch die Contact zweier Flüssigkeiten und von Fl deren Oberflächen mit Gasen beladen wa nach der Ansicht von Volta und seine erregung in allen Fällen ganz analog der Metalle vor sich gehen, und vor Allem s cesse in der Kette nur secundär eine kraft vertheilten und sich nachher im St täten sein. Auf diese Art war der Grund theorie gelegt.

1084 Meist hat man die Contactkraft als der einander berührenden heterogenen Kö ten Elektricitäten aufgefasst. Dann kann

[1]) Volta, Rapport fait à la classe des sc Paris 1. Dec. 1801*; Gilb. Ann. 10, p. 389,

beim Contact zweier Körper, z. B. von Kupfer und Zink, ein Theil egativen Elektricität des Zinks zum Kupfer, ein Theil der positiven ricität des Kupfers zum Zink übergeht, oder, wie es Fechner auch ler Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu Wasser (vergl. 41) darstellt, dass ein Theil der negativen Elektricität des Zinks mit einer gleichen Menge der positiven Elektricität des Kupfers int, und die auf diese Weise frei gewordene positive Elektricität im ., die negative im Kupfer verbleibt.

Diese Ansicht hat die frühere, von Volta[1]) selbst aufgestellte Theo-erdrängt, dass durch die Contactkraft die beiden Elektricitäten einen rieb von der Contactstelle der heterogenen Körper fort erhielten, und geladenen Metalle sich dann ihrer Ladung wieder zu entledigen bten. Volta ging hierbei von der Annahme nur einer Elektricität , die z. B. durch die Contactstelle vom Silber zum Zink getrieben rde, während das erstere sie sich wieder zu verschaffen strebte (siehe ter unten).

Die Wiedervereinigung der durch die Contactkraft getrennten Elek- 1085
citäten betrachtete man meist als ein einfaches, je nach der Leitungs-igkeit der Körper im Schliessungskreise schneller oder langsamer er-gendes Zusammenströmen derselben nach ihrer Trennung[2]). Jäger[3]) ess glaubte, analog wie bei der trockenen Säule sollten auch bei den wöhnlichen Hydroketten die Leiter zweiter Classe zuerst als Isolatoren ken, durch welche hindurch die Elektricitäten an den Metallplatten sich aden. Dann sollten sie eine langsame Vereinigung der Elektricitäten rch ihre Masse gestatten. Wir sahen schon Thl. I, §. 292, dass diese eorie für die trockne Säule auf Widersprüche stösst, welche sich bei Hydrokette wiederholen.

Die chemischen Processe in dem Leiter zweiter Classe wurden von meisten Anhängern der Contacttheorie als völlig secundär angesehen; ess schon Davy[4]) nahm an, dass dieselben an der Strombildung einen sentlichen Antheil hätten. Die durch die schlecht leitenden Flüssig-ten einer Kette, z. B. Zink, Kochsalzlösung, Kupfer sich bindenden

---

[1]) Volta, Gilb. Ann. 9, p. 380, 1801*, 10, p. 425, 1802*, 12, p. 498, 1803*. — Wir begnügen uns, nur die wichtigeren der jetzt nicht mehr mit der Er-rung übereinstimmenden Abänderungen dieser und der chemischen Theorie geben, um so mehr, als die früheren Ansichten schon von Pfaff in Geh-s physikalischem Wörterbuch, 4, Cap. Galvanismus*, von Munke, eben-elbst im Registerbd. 1, p. 180* und von Seyffer in seiner „Geschichtlichen rstellung des Galvanismus" Stuttgart 1848* zusammengestellt worden sind. — Jäger, Gilb. Ann. 52, p. 81, 1816*; vergl. auch Reinhold, Gilb. Ann. 10, 464, 1802*, 12, p. 34, 1803* und Erman in Folge seiner Thl. I, §. 354 be-riebenen Versuche, Gilb. Ann. 11, p. 89, 1802*. Auch Berzelius schloss der Theorie von Jäger eine Zeit lang an (Lehrb. d. Chemie 1. Aufl. 1, 94), bis er zuletzt zur gewöhnlichen Contacttheorie überging (Lehrb. d. Chem. Aufl., 1, p. 83, 1843*). — [4]) Davy, Phil. Trans. 1826, p. 407* 181, 1808*.

Elektricitäten der Metalle sollten in der Art auf die Lösung wirken, dass die beiden mit entgegengesetzten Elektricitäten geladenen Bestandtheile derselben, Sauerstoff und Säure, sowie Wasserstoff und Alkali, zu den Metallen hingeführt würden und dadurch das elektrische Gleichgewicht aufhöben, indem das Zink sich auflöste und der Wasserstoff entwiche. Die Contactkraft zwischen den Metallen sollte dann die Ladung von Neuem wieder herstellen. — Spätere Physiker sind immer mehr in Betreff der Rolle, welche der elektrolytische Process bei der Ausgleichung der durch den Contact erregten Elektricitäten spielt, auf die weiter unten ausgeführten Ansichten zurückgekommen.

1086 Die ältere Contacttheorie wurde von vielen Physikern angegriffen. Namentlich wurde die Bedeutung der Fundamentalversuche in Zweifel gezogen s. w. u. Sodann konnte die Contacttheorie nicht genügende Rechenschaft geben von dem Einflusse der chemischen Processe, welche in vielen Fällen selbst die Richtung des entstehenden Stromes vorhersagen lassen [1]). Dass sie auch eine Arbeitsleistung im Schliessungskreise, z. B. in Form von Wärme, hinstellt, ohne dass dieselbe durch einen entsprechenden Verlust an Bewegung compensirt würde, folgt schon aus den Betrachtungen des Thl. I, §. 271. Deshalb stellte man der Contacttheorie die chemische Theorie gegenüber, welche eine nähere Erklärung der Elektricitätserregung beim Contacte geben sollte. Nach derselben soll Elektricität nur dann auftreten, wenn zugleich eine wirkliche chemische Einwirkung der einander berührenden Körper, oder doch eine, wenn auch nicht direct mit chemischen Processen verbundene Störung des chemischen Gleichgewichtes, eine „Tendenz zur chemischen Wirkung" zwischen denselben in Thäthigkeit kommt. Nach dieser Theorie sollte also beim Contact von Metallen im Allgemeinen keine Elektricität

---

[1]) Wenn Faraday (Exp. Res. Ser. 8, §. 880, 1834 u. flgde.*) zeigte, dass zwischen einer Zink- und Kupferplatte, die einerseits in verdünnte Säure, andererseits in Jodkaliumlösung tauchten, letzteres zersetzt wurde, so beweist dies nichts gegen die Contacttheorie, da dieselbe die Elektricitätserregung zwischen Metallen und Flüssigkeiten nicht leugnet. Ebenso wenig beweist die Anfangs von ihm vermuthete Existenz des Schliessungsfunkens eines einfachen Elementes etwas. — Andere Einwürfe gegen die Contacttheorie, dass sie die stromschwächende Wirkung der in einen elektrolytischen Leiter eingeschobenen Zwischenplatten, die Zunahme der Wirkung der Säule in oxydirenden Flüssigkeiten und Gasen nicht zu erklären vermöge, sind durch die Untersuchung der Polarisationserscheinungen beseitigt. Ebenso wenig sprechen die Vorgänge bei der Elektrolyse direct weder für noch gegen diese Theorie, da der Ort, sowie die Art der Elektricitätserregung im Stromkreise für dieselben ganz gleichgültig ist. — Wenn einzelne Anhänger der Contacttheorie, so Pfaff u. A., behauptet haben, dass sie durch die Contacttheorie alle Fälle völlig begründen könnten, bei denen sich die Grösse und Richtung der elektromotorischen Kraft aus der Betrachtung der chemischen Beziehungen noch nicht ableiten liesse, und hinstellten, es wären diese Verhältnisse durch die besondere Wirkung der Contactkraft in jenen Fällen bedingt, so ist dies eben nur ein Wort, durch welches nichts erklärt, sondern im Gegentheil ein tieferes Eingehen in das Wesen der Sache vermieden wurde.

erregt werden, sondern dazu die Anwesenheit zweier Körper, die chemisch auf einander wirken können, unbedingt erforderlich sein [1]).

Früher nahm man allgemein an, dass nur dann Elektricität erregt würde, wenn die einander berührenden Körper, auch schon ohne einen geschlossenen Kreis zu bilden, chemisch auf einander einwirkten. Dieser Satz ist mit grosser Bestimmtheit u. A. von Ritter [2]) ausgesprochen worden.

Zuerst schrieb man der Oxydation allein den Grund der Elektrici- 1087
tätserregung in der Kette zu. So meinte Bostock [3]), bei der Oxydation des Zinks in Wasser verbände sich das Zink mit dem Sauerstoff; die dabei entwickelte (positive) Elektricität würde durch den Wasserstoff fortgenommen und der zweiten, negativen Erregerplatte zugeführt. Das oxydirbarere Metall sollte hiernach in der Kette das elektropositive Metall sein. Mit der Verstärkung der Oxydation sollte die elektromotorische Wirkung der Kette gleichfalls gesteigert werden. — Diese Oxydationstheorie erhielt eine grosse Stütze durch die Beobachtungen, namentlich von Davy und Anderen [4]), dass die Wirksamkeit der Kette durch Zusatz von oxydirenden Substanzen, z. B. Salpetersäure, zu der Flüssigkeit wesentlich verstärkt würde; eine Wirkung, welche indess nach den neueren Untersuchungen auf der Verminderung der Polarisation beruht. Auch fand man bald Ketten, bei denen gerade das stärker oxydirte Metall die Rolle des negativen Erregers spielt, so z. B. die Elemente mit zwei Flüssigkeiten nach Davy (Zinn, Salpetersäure, Wasser, Zinn u. s. w.) (Thl. I, §. 302) und nach Berzelius [5]) (Zink, Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, Salpetersäure, Kupfer).

Allgemeiner hat zuerst Parrot [6]) die chemische Theorie aufgefasst. Die Oxydation ist bei ihm nur ein Beispiel ähnlicher, elektromotorisch wirkender chemischer Processe. Durch die Oxydation des Zinks in dem Element Zink, Flüssigkeit, Kupfer soll dasselbe $-1\,E$, die Flüssigkeit $+1\,E$, ebenso durch die Oxydation des Kupfers die Flüssigkeit $+1\,E$, das Kupfer $-1\,E$ erhalten. Anfangs sollen die Elektricitäten durch die gebildeten trocknen Oxydschichten getrennt bleiben und durch den Condensator nachzuweisen sein; später binden sie sich vollkommen. Wird aber die $-1\,E$ des Zinks zur Erde abgeleitet, so bindet $+1\,E$ der Flüssigkeit die $-1\,E$ des Kupfers, und die übrigbleibende $+1\,E$ der ersteren soll grösstentheils in das Kupfer übergehen, da dasselbe eine vier- bis fünfmal so grosse Capacität für Elektricität habe als das Zink;

---

[1]) Siehe auch §. 1109*. — [2]) Ritter, Elektr. System. d. Körper p. 49, 1805*. — [3]) Bostock, Nichols. J. 2, p. 296*, 3, p. 3, 1802*. — [4]) Vergl. Thl. II, p. 887 u. f.; auch Wollaston, Phil. Trans. 1801, p. 427*; Bucholz, Gilb. Ann. 9, p. 455, 1801*; Heidmann, Gilb. Ann. 10, p. 50, 1802*, 21, p. 85, 1805*. — [5]) Berzelius, Lehrb. 5. Aufl. 1, p. 87, 1843*. — [6]) Parrot, Lehrb. der Physik 2, 569, Dorpat 1811*.

eine duchaus willkürliche Annahme. Durch fortgesetzte analoge Wirkung soll dann die Zunahme der Spannung in der Säule stattfinden.

1088 Viel vollständiger ist die chemische Theorie von de la Rive[1]) durchgeführt worden. Er fasst sie in folgenden drei Sätzen zusammen:

1) In einem Element ist diejenige Metallplatte elektropositiv, welche von der erregenden Flüssigkeit einen stärkeren chemischen Angriff erfährt; so also bei ungleich grossen Platten die grössere (was nicht richtig ist), bei Platten aus ungleichem Metalle die stärker angegriffene. (In verdünnter Säure ist Eisen gegen Kupfer positiv, in Schwefelkalium negativ; ebenso in verdünnter Säure oder Kali Zinn positiv gegen Kupfer, in Ammoniak umgekehrt.) Bei Elementen mit zwei Flüssigkeiten erzeugt die Einwirkung der Flüssigkeiten auf einander den Strom, und so wird die saure Flüssigkeit positiv, die alkalische negativ (was unrichtig ist, vergl. Thl. I, §. 303). Findet kein sichtbarer Angriff statt, z. B. wenn Kali und Salpetersäure, in denen Platinelektroden stehen, durch Salpeterlösung von einander getrennt sind, so soll die Massenwirkung jener Stoffe gegen die Bestandtheile der Lösung doch einen analogen chemischen Process darstellen.

2) Ohne chemischen Angriff des einen Metalles durch die erregenden Flüssigkeiten oder letzterer unter einander entsteht keine Elektricitätserregung, so zwischen Gold und Platin in reiner Salpetersäure, zwischen Platin und Palladium in verdünnter Schwefelsäure. Bei Zusatz von einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure im ersten Falle wird das Gold, von Salpetersäure im zweiten wird das Palladium angegriffen und deshalb positiv.

3) In gewissen Fällen treten Abweichungen ein; so ist z. B. Kupfer oder Zink in verdünnter Schwefelsäure oder Lösung von Zinkvitriol oder Chlorzink positiv gegen dieselben Metalle in Salpetersäure, obgleich letztere stärker angegriffen werden[2]). Da beim Ersatz der Metallplatten durch die nicht angegriffenen Platinplatten ein umgekehrter Strom eintritt, so kann diese Anomalie nicht von der Wechselwirkung der Flüssigkeiten unter einander herrühren. Der Grund derselben soll deshalb darin liegen, dass einmal die beiden, an der Berührungsstelle der Metalle mit den Säuren geschiedenen Elektricitäten nur zum Theil sich durch den ganzen Stromkreis ausgleichen, und dafür in ungleichem Maasse an beiden Elektroden direct durch die Berührungsstelle wieder zu einander hinfliessen; dann auch, dass die von den Contactstellen ausgehenden und den Schliessungskreis in entgegengesetzter Richtung durchfliessenden Ströme verschiedene Widerstände des Ueberganges finden, und so nach den besonderen Verhältnissen der eine oder der andere überwiegt. Diese

---

[1]) De la Rive, Recherches sur la cause de l'électricité voltaique. Mém. de la Soc. de phys. et d'histoire naturelle de Genève 1836. (3 Mémoires)*; vgl. auch Ann. de Chim. et de Phys. **37**, p. 225, 1828*, **39**, p. 297, 1828*; Pogg. Ann. **15**, p. 98*, **37**, p. 506*; Ann. de Chim. et de Phys. **62**, p. 147, 1836*; Pogg. Ann. **40**, p. 355, 1837*. — [2]) Berzelius, Lehrb. 5. Aufl. **1**, p. 85, 1843*.

Uebergangswiderstände wollte de la Rive auch bei Anwendung von Zwischenplatten wiederfinden. Auch schon in der einfachen Kette sollte ein analoges Verhalten eintreten können, wenn beide Metalle von der Flüssigkeit angegriffen würden. — Letztere Annahmen sind indess theils nicht richtig, theils ganz willkürlich. Auch hat de la Rive später seine Theorie mit der Theorie von Schönbein vertauscht. Wir können deshalb auch auf ein weiteres Eingehen auf seine, in manchen Punkten unrichtige ältere Theorie der zusammengesetzten Säule verzichten, bei der er ebenfalls die von Poggendorff widerlegte Annahme eines Rückstromes (Thl. I, §. 390 Anm.) macht[1]).

Auch Faraday[2]) schloss sich Anfangs den Ansichten von de la 1089
Rive in den meisten Punkten an, um so mehr, als seine elektrolytischen Untersuchungen ihn noch besonders auf die innigen Beziehungen zwischen den galvanischen Strömen und den chemischen Processen aufmerksam machten. Auch er versucht zu zeigen, dass eine Reihe von Ketten, in denen die Metalle nicht von dem Elektrolyten angegriffen werden, keinen Strom liefern; so z. B. in Schwefelkaliumlösung: Eisen oder Nickel mit Platin, Gold oder Palladium; Platin mit Gold oder Palladium; Schwefelkies, Eisenkies, durch Verbrennen von Eisen gewonnenes Eisenoxyd mit Platin; Schwefelwismuth mit Gold, Palladium, Eisen, Nickel, Blei; Schwefelblei mit denselben Metallen und Platin oder Schwefelwismuth; ferner in salpetrichter Säure: reines oder in einer Flamme oxydirtes Eisen mit Platin; endlich in Kalilauge: Silber, Nickel oder Eisen mit Platin u. s. w. In den letzteren Fällen entstand meist Anfangs ein schnell verschwindender schwacher Strom; das erstgenannte Metall war positiv. — Dagegen zeigen dieselben Flüssigkeiten mit Metallen, auf welche sie chemisch einwirken, sogleich einen starken Strom; so Zinn, Blei, Wismuth mit Platin oder Gold in gelber Lösung von Schwefelkalium. Auch hier hört der Strom bald auf, beim Zinn wegen Bildung von nicht leitendem Schwefelzinn, beim Blei und Wismuth wegen Bildung von gut leitenden Schwefelmetallen, die indess von der Lösung nicht weiter angegriffen werden. Kupfer, Antimon, Silber, Cadmium, Zink geben mit Platin in derselben Lösung andauernde Ströme, da die gebildeten Sulfurete porös oder flockig oder in der Flüssigkeit löslich sind; ebenso verhält sich graues Schwefelkupfer mit Platin, da es aus der Lösung noch mehr Schwefel aufnehmen kann. Kupferkies, der letzteres nicht mehr zu thun vermag, ist dagegen unwirksam mit Platin. Faraday zeigt ferner, dass jede chemische Veränderung der Lösung die Intensität der Ströme oder auch sogar bei Umkehrung der chemischen Thätigkeit ihre Richtung ändern kann; so auch die Erwärmung oder Verdünnung der Lösung,

---

[1]) Einwände gegen diese Theorie: Pfaff, Ann. de Chim. et de Phys. **41**, p. 236, 1829*. Becquerel, ibid. **46**, p. 286, 1831*. Marianini, ibid. **45**, p. 113, 1830* und die §. 1092 citirten Abhandlungen. — [2]) Faraday, Exp. Res. Ser. **8**, **17** u. **18**, 1834 bis 1843*.

sowohl beim Einsenken zweier gleich
in dieselbe als auch in zwei einander

1090 Abweichend von den bisher mit
von Gmelin[1]). Entsprechend der
Fechner hat der elektropositive Best
stoff im Wasser) einen Theil seiner neg
stoff) einen Theil seiner positiven El
Wasser) unter Wärme- und Lichtent
z. B. Zink mit saurem Wasser in Berüh
schaft zum Sauerstoff, als der Wasser
cüle des Wassers richten sich, ähnlich
Sauerstoffatomen gegen das Zink und
demselben ab. Nun soll sich das Zin
liegenden Wasseratoms verbinden und
geladen werden, welche zum grössten T
atoms übergeht und dasselbe in seinen
wie vor der Verbindung, versetzt. I
Wasserstoff liegende Sauerstoff diesen
Zink am Elektroskop noch eine schwa
stoff erhält nicht ganz die genügende
entzieht sie deshalb dem Wasser, welc
Ladung zeigt. Dies soll der rein ch
des Zinks sein, bei welchem also kein

Ein unabhängig vom Zink in das
welches geringere Affinität zum Sauers
Zink verhalten. Auch ihm kehren sich
liegenden Wassertheilchen zu, so dass
len liegenden Stelle der Flüssigkeit zw
stossen. Wird das Zink mit dem K
geht die negative Elektricität des e
letzterem, welches schwächer negativ
Wasserstoff des nächstliegenden Wasse
Wassertheilchen mit ihren Wasserstoffa
endlich der Wasserstoff des Wassers am
eingeleitete chemisch-galvanisch
wir §. 1038 ausgeführt haben. Der ga
Folge des Widerstandes entstehen, der
Zink zurückbleibenden negativen Elektr
barten Wasseratoms hindert; eine sehr
Mit dem Wachsen der galvanisch-che
die rein chemische an der Oberfläche

[1]) L. Gmelin, Lehrb. d. Chem. 5. Auf
44, p. 1, 1838*.

dung von reinem Wasser findet die Oxydation wegen Bildung von Oxyd langsamer statt, als bei Anwendung von verdünnter Säure, die das gebildete Oxyd löst und prädisponirend wirkt. Daher geht bei letzterer in derselben Zeit mehr Elektricität vom Zink zum Kupfer; indess nimmt dadurch die „Spannung“ nicht zu, da diese von der Menge der negativen Elektricität abhängt, die nicht vom Zink zum Wasserstoff übergeht. Eben diese Spannung hängt dann auch von der Differenz der Affinitäten des Zinks und Kupfers zum Sauerstoff ab. — Aehnlich wie diese Metalle verhalten sich andere Metalle, welche zum elektronegativen Bestandtheile der erregenden Flüssigkeit ungleiche Verwandtschaft haben. Auch ein Superoxyd giebt, mit einem Metall combinirt, in einem Elektrolyt Ströme, indem es an den letzteren Sauerstoff abtritt, der zuletzt zum zweiten Metall gelangt. Das reducirte Oxyd nimmt aus diesem Metalle durch den verbindenden Draht die ihm bei seiner Verbindung zu Superoxyd entschwundene negative Elektricität auf, und diese negative Elektricität erhält das Metall entweder durch chemische Einwirkung der Flüssigkeit, z. B. Oxydation, wieder, oder dadurch, dass die Flüssigkeit bei der Aufnahme des Sauerstoffs des Superoxydes freie negative Elektricität erhält. — Die Zunahme der Spannung in der offenen und der Stromintensität in der geschlossenen vielpaarigen Säule erklärt sich dann einfach durch Addition der Wirkungen. Sind in zwei Elementen $Z'K'$ und $Z''K''$ die Platten K' und Z'' verbunden, so verbindet sich die positive Elektricität von K' mit der negativen von Z'', so dass beide unelektrisch werden. Da nun die Spannungsdifferenz zwischen Z' und K', sowie Z'' und K'', constant bleibt, so nehmen jetzt Z' und K'' die doppelten Elektricitätsmengen an wie vorher, während sich durch Z'' und K' noch einmal ebenso grosse Elektricitätsmengen wie vorher ausgleichen u. s. w.

Während in den bisher behandelten Theorien, wenigstens für die Bildung eines galvanischen Stromes, die Anwesenheit eines Elektrolytes meist stillschweigend als nothwendig vorausgesetzt wurde, sind namentlich Becquerel und Matteucci genauer auf diese Frage eingegangen. Nach Becquerel[1]) soll die Anwesenheit eines Elektrolytes zur Elektricitätserregung nicht nöthig sein. Bei allen chemischen Processen soll Elektricitätsentwickelung eintreten. Zuerst soll jede Verbindung die Ursache einer Elektricitätserregung sein, so z. B. die Verbindung der Säuren und Alkalien in der Säure-Alkali-Kette. Bei Berührung zweier Säuren soll sich aus diesem Grunde die oxydirendere mit positiver Elektricität laden; ebenso bei Berührung zweier Salzlösungen diejenige, welche die oxydirende Säure enthält (Lösungen von Nitraten und Sulfaten). Bei den Zersetzungen sollte gerade die umgekehrte Elektricitätsentwickelung, wie bei den Verbindungen eintreten; dagegen 1091

[1]) Becquerel, Traité 6, p. 333, 1840*; Compt. rend. 28, p. 658, 1848*, 38, p. 758, 1854*.

sollte bei Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft keine Elektricität erregt werden. Auch bei der Verbindung einfacher Körper, z. B. bei der Verbrennung, soll Elektricität auftreten, und zwar soll sich der verbrennende Körper negativ laden. Ebenso wäre auch bei der Verbindung von Metallen mit Chlor, Brom, Jod eine negative Ladung der ersteren zu erwarten. — Der galvanische Strom sollte unmittelbar eine Folge der bei diesen Processen stattfindenden Elektricitätsentwickelungen sein. Nur wenn z. B. der eine in eine Verbindung eingehende Körper, wie in dem letzten Beispiel, ein Nichtleiter ist, so soll kein Strom entstehen können.

Gegen diese Ansichten wendet Matteucci[1]) ein, dass bei Verbrennung von reiner Kohle oder Zink in Luft oder Sauerstoff, von Kupfer, Zinn, Antimon, Zink in Chlor die verbrennenden Körper einen mit ihnen verbundenen Condensator nicht laden, wie Davy gefunden hat; dass ebenso wenig beim Erhitzten von Silberoxyd, Bleisuperoxyd, Goldchlorid in einem mit einem Condensator verbundenen Platintiegel eine Ladung des letzteren wahrzunehmen ist, so dass also weder eine directe Verbindung noch eine Zersetzung Elektricität hervorruft. — Indess könnten diese Resultate auch nur dadurch bedingt sein, dass die Elektricität des bei der Verbrennung und Zersetzung fortgehenden Gases nicht abgeleitet wurde. Wenigstens erhielt Gaugain[2]) beim Verbrennen einer mit dem Condensator verbundenen Kohle in Sauerstoff, bei der Matteucci keine Ladung des Condensators wahrnahm, eine solche, als über der Kohle eine zur Erde abgeleitete Platinspirale angebracht wurde. — Wenn ferner Matteucci ein Element aus einer Platinplatte in Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und einer Platte von Kupfer, Wismuth, Zinn oder Quecksilber in Lösung von schwefelsaurem Kali zusammensetzte und keine Zunahme der Stromintensität bemerkte, als er in die letztere Lösung Chlor, Brom oder Jod einführte, obgleich sich das elektropositive Metall schneller löste, so ist auch dies kein Gegenbeweis gegen die Elektricitätserregung bei der Verbindung der Salzbildner mit den Metallen, da hier diese chemische Entwickelung mit der Bildung des galvanischen Stromes selbst nicht in unmittelbarem Zusammenhange steht (s. w. u.). An der Platinplatte verstärken die Salzbildner den Strom durch Aufhebung der Polarisation. — Matteucci will nach seinen Versuchen im Gegensatz zu Becquerel, dass nur dann eine Elektricitätserregung eintrete, wenn ein Elektrolyt zersetzt wird und sich ein Ion desselben ausscheidet. — So ladet sich nach ihm z. B. beim Einschütten von Chlorwasserstoffsäure ein mit dem Elektroskop verbundener Eisentiegel sogleich negativ und eine in den entweichenden Dampf gehaltene Platinplatte positiv. Ebenso ladet sich ein

---

[1]) Matteucci, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 10, p. 78, 1844*, 16, p. [illegible] 1846*, 34, p. 281, 1852*; Compt. rend. 39, p. 258, 1854*. — [2]) Gaugain, Compt. rend. 38, p. 731, 1854*.

Platintiegel, in dem sich ein Stückchen Kalium befindet, beim Aufschütten von Wasser negativ. Auch soll, wenn sich der elektronegative Bestandtheil des Elektrolytes, Chlor oder Sauerstoff, mit dem Metalle im Tiegel verbindet, das letztere sich negativ laden.

Ein galvanischer Strom soll hierbei entstehen, wenn die Elemente eines Elektrolytes durch die Affinität der einen oder beider Elektroden der Kette gegen dieselben von einander getrennt werden. Wird diese Affinität vermehrt, so soll die elektromotorische Kraft des Elementes wachsen. Dies soll nach Matteucci z. B. eintreten, wenn die Lösung an der elektronegativen Erregerplatte der Kette mit Chlor u. s. w. gesättigt und dadurch eine Affinität derselben gegen den Wasserstoff des Wassers erzeugt wird. Die bei der Verbrennung von Kohle u. s. w. erzeugten Elektricitätsentwickelungen will Matteucci[1]) alle auf einen Gehalt derselben an Wasser zurückführen, welches bei der Verbrennung verdunstet und nun zwischen der Kohle und dem über ihr befindlichen ableitenden Draht zersetzt wird; eine Annahme, die indess noch nicht bewiesen ist.

Gegen die bisher mitgetheilten chemischen Theorien[2]), nach denen der chemische Angriff der einander berührenden Stoffe die erste Ursache der Elektricitätserregung beim Contact ist, sind von den Anhängern der Contacttheorie gewichtige Gründe aufgestellt worden. 1092

Wir wollen hier nicht die vielen kritischen Untersuchungen besprechen, welche diesen oder jenen einzelnen Versuch der Anhänger der chemischen Theorie widerlegen sollten, sondern nur die entscheidensten Gründe anführen[3]). Zunächst ist es durchaus nicht begründet, dass die

---

[1]) Matteucci, a. a. O. — [2]) Eine zwischen der Contact- und chemischen Theorie stehende Theorie ist von C. H. B. Karsten (Ueber Contactelektricität, Schreiben an A. v. Humboldt, Berlin 1836*) aufgestellt worden. Wir wollen hier nur ihre Grundzüge andeuten. In den gewöhnlichen Flüssigkeiten sollen alle Metalle an ihren eingesenkten Stellen positiv elektrisch werden und dadurch im Stande sein, die negative Elektricität der Flüssigkeit zu ihren, aus derselben herausragenden Theilen abzuleiten. Sind aber zwei Metalle eingesenkt, die verschieden elektromotorisch wirken, so soll der schwächere Elektromotor (Kupfer) die negative Elektricität der Flüssigkeit annehmen, der andere stärkere (Zink) positiv bleiben. Ersterer kann daher die positive Elektricität der Flüssigkeit, letzterer die negative Elektricität derselben anziehen. — Dies sind indess durchaus unbegründete Hypothesen. — Sind beide Metalle verbunden, so entsteht ein Strom zwischen ihnen, der durch die im gleichen (?) Sinne wirkende elektromotorische Kraft zwischen den Metallen und Flüssigkeiten verstärkt wird. In den Flüssigkeiten soll keine Ausgleichung der Elektricitäten stattfinden, sondern dieselben sollen nur als Erreger wirken. Im Gegentheil, wenn sie besser leiten, wie z. B. Quecksilber, soll die Thätigkeit der Kette vermindert werden, weil dann die Elektricitäten sich durch die Flüssigkeit vereinen. Auch diese Annahme ist nicht richtig (vgl. Thl. I, §. 390, Anm.). Ueber die weiteren, ebenfalls meist nicht begründeten Versuche von Karsten (Einschaltung von Elementen mit zwei gleichen Metallelektroden in den Schliessungskreis, bei denen überdies die damals noch nicht gehörig gekannten Polarisationserscheinungen auftreten), siehe auch die Kritik von Pfaff in dessen Revision p. 139 u. flgde. 1837*. — [3]) Vgl. namentlich Pfaff, Revision; und Parallele der chemischen und Contacttheorie 1845*; auch Poulsen *vertheidigt die Contacttheorie* u. s. f. Dissertation, Heidelberg 1845*.

elektromotorische Kraft proportional der Intensität der chemischen Action ist. Fechner[1]) verband z. B. bei seinem sogenannten experimentum crucis fünf mit Wasser und fünf mit verdünnter Salzsäure geladene Kupfer-Zinkelemente gegen einander. Ein in den Schliessungskreis eingefügtes Galvanometer zeigte kaum einen Strom an, obgleich in den Elementen die Einwirkung auf das Zink äusserst verschieden war. Dasselbe Resultat erhielt Fechner auch bei Anwendung eines grossen und eines kleinen Elementes, was übrigens auch unmittelbar aus dem Ohm'schen Gesetze folgt. — Auch Pfaff[2]) fand, dass ein Grove'sches Element, in welchem das Zink mit Zinkvitriollösung umgeben ist, stärker wirkt als ein gleiches Element mit verdünnter Schwefelsäure, obgleich im letzteren Falle der Angriff viel stärker ist. Dass ferner in der Säure-Alkali-Kette die Verbindung der Säure und des Alkalis nicht die Ursache der Strombildung ist, folgt aus den Versuchen Thl. I, §. 658 und 659, nach denen in gewissen Fällen, wenn sich dieselben in äquivalenten Mengen finden, kein Strom auftritt, und ebenso aus dem Thl. I, §. 303 angeführten Versuche, dass die elektromotorische Kraft bei Zwischenschaltung von Salpeterlösung zwischen Kalilauge und Salpetersäure in gleicher Weise auftritt, wie ohne dieselbe[3]).

1093 Ferner besitzen oft Elemente, in denen der chemische Process vor der Schliessung völlig derselbe ist, sehr verschiedene elektromotorische Kräfte, so namentlich die von Poggendorff untersuchten Combinationen verschiedener negativer Metalle mit demselben positiven Metalle in einer Flüssigkeit und manche ähnliche Ketten mit zwei Flüssigkeiten. In anderen Fällen ist das stärker angegriffene Metall statt elektropositiv, elektro-negativ, wie wir solche Beispiele aus Thl. I, §. 662 entnehmen können. Wollte man in diesen Fällen die obigen Theorien festhalten, so müsste man die früher von de la Rive aufgestellte, aber widerlegte Annahme des Rückströmens der Elektricitäten durch die Contactstellen und der ungleichen Widerstände für die in entgegengesetzten Richtungen circulirenden Ströme in demselben Schliessungskreise machen.

Auch zeigen sich oft Ströme zwischen Elektroden, welche gar nicht von der erregenden Flüssigkeit angegriffen werden. — Die von de la Rive und Faraday beigebrachten Beweise des Gegentheils sind hierfür nicht maassgebend, da meist die im ersten Moment der Schliessung auftretenden Ströme durch die sogleich gebildete Polarisation auf Null

---

[1]) Fechner, Pogg. Ann. **42**, p. 509, 1837* (ebendaselbst Widerlegung einiger unrichtig angestellter Versuche von de la Rive, nach denen z. B. Kalium nur wenn es oxydirt wird, einen Condensator laden kann u. s. f.). — [2]) Pfaff, Pogg. Ann. **53**, p. 306, 1841*. — [3]) Dass die Versuche von Wüllner (Thl. I, §. 659, Anm.) nicht entscheidend sind für die Annahme, dass die Richtung des Stromes durch die Richtung der stärksten chemischen Action bedingt sei, haben wir schon l. c. erwähnt; vgl. auch die Polemik zwischen Henrici und Wüllner, Pogg. Ann. **111**, p. 136 u. 630, 1860*.

reducirt werden, wie auch Faraday öfters eine solche Abnahme beobachtet hat. So entstehen Ströme zwischen Superoxyden, z. B. Mangansuperoxyd oder Bleisuperoxyd, welche etwa auf elektrolytischem Wege auf Platinplatten niedergeschlagen sind, und Platin oder anderen Metallen in concentrirter Salpetersäure. Erstere sind hierbei ausnehmend negativ. Freilich hat man auch hier sehr schwache Einwirkungen der Flüssigkeiten auf das Superoxyd angenommen (de la Rive l. c.) und die Ströme namentlich verstärkt gefunden bei Anwendung reducirender Lösungen, z. B. von Kalilauge mit Alkohol[1]); indess beruht diese Verstärkung auf der Verzehrung des sich auf der Metallplatte abscheidenden polarisirenden Sauerstoffs. — Ferner ist chemisch reines, auf galvanischem Wege niedergeschlagenes Zink in verdünnter Schwefelsäure indifferent; es wird auch während längerer Zeit nicht von derselben angegriffen. Nichts desto weniger verhält es sich in der Kette gegen Kupfer elektropositiv. Das gleiche Verhalten zeigt amalgamirtes Zink, welches sogar positiv gegen gewöhnliches Zink ist, obgleich es nicht, letzteres aber stark angegriffen wird.

Ganz unzweideutig sind in dieser Beziehung die Erscheinungen 1094
in der Gaskette. Wird in Wasser eine reine und eine mit Wasserstoff beladene Platinplatte eingesenkt, so können wir gewiss nicht annehmen, dass der Wasserstoff auf das Wasser oder das Platin für sich schon wirklich chemisch einwirkt, und doch erhält man einen Strom; die mit Wasserstoff beladene Platinplatte ist stark positiv. — Die analogen Resultate erhält man bei Anwendung anderer Gase.

Wollten wir die Ströme bei der Anwendung von Gasen nur auf die directe chemische Einwirkung der Gase auf die mit ihnen umgebenen Elektroden schieben, so würden wir oft ganz falsche Resultate erhalten. So geht der Strom zwischen einer in Chlorwasser befindlichen oder nur mit Chlor beladenen Platinplatte und einer in reinem Wasser befindlichen reinen Platinplatte durch das Wasser von letzterer zu ersterer. Würde die Strombildung auf die Einwirkung des Chlors auf das Platin zurückzuführen sein, so sollte nach den älteren Theorien der Strom gerade die entgegengesetzte Richtung haben.

Wegen dieser Gründe sind die Theorien unbedingt zu verlassen, nach denen ein chemischer Angriff auch schon vor Schliessung der Kette zur Elektricitätserregung in derselben nöthig sein soll.

Schönbein[2]) hat deshalb eine andere elektrochemische Theorie auf- 1095
gestellt, welche sich besser der Erfahrung anschliesst und der auch wir in unseren Ableitungen Thl. I, §. 271 wenigstens bis zu einem gewissen Grade

[1]) Faraday, Exp. Res. Ser. 17, §. 2042, 1840*. — [2]) Schönbein, Beiträge zur physikal. Chemie: Ueber die Ursache der hydroelektrischen Ströme. Basel 1844*; Pogg. Ann. 43, p. 229, 1838* (vergl. auch 44, p. 59, 1838*), 78, p. 288, 1849*.

gefolgt sind. Wir wollen dieselbe an eine
sich eine Platte von chemisch reinem Zin
„Tendenz zur chemischen Verbindung" u
chemischen und elektrischen Gleichgewich
chemische Anziehung auf den mit negativer
stoff des Wassers aus, so dass sich dieser d
wird die positive Elektricität der dem Wass
des Zinks durch die negative des Sauerstoffs
Elektricität jener Stellen begiebt sich nach d
ausragenden Stellen des Zinks. Der dem Zink
Wassertheilchen ist mit positiver Elektricität g
das folgende Wassertheilchen wie das erste
dies bei der Theorie der Elektrolyse besproche
rstoffs mit dem Zink u
nicht ein, ebenso wenig
selben haben nur andere s
act des Zinks mit dem Wa
larisirten" Wassersäule
fig gar keine chemische A
s Wassers ausüben möge
Wasserstoffatoms die neg
chen des Metalles M, und
begiebt sich nach den aus dem Wasser
Auch jetzt ist noch alles im statischen Zustande.
it dem Zink, so vereint sich die freie positive El
it der negativen des letzteren, ebenso die positi
asser befindlichen Stellen des Zinks mit der neg
Sauerstoffatoms, welches sich zugleich mit de
bindet; ferner die positive Elektricität des ers
der negativen des benachbarten Sauerstoffatoms
chens u. s. w., bis zuletzt die positive Elektricitä
atoms sich mit der negativen der benachbarten
indet, und so der Wasserstoff daselbst im une
wird. Sogleich lagern sich die neugebildeten
Wirkung des Zinks wieder um, und der Process
also im Wasser der Vorgang ganz derselbe,
Während der Strom selbst circulirt, ist ein
h in Thätigkeit. — Denken wir uns das Z
rstoff beladene Platinplatte ersetzt, so müsste
des Platins in einen eigenen erregten Zusta
er, ähnlich wie ein elektropositives Metall

Wir folgen hier der älteren Darstellung, wonach Wa
eres in reinem Zustande kaum leitet, so würde
inen anderen Elektrolyten, wie z. B. Chlorwas
wählen.

Bestandtheile des Wassers einwirken könnte. — Verwenden wir statt des Zinks ein Superoxyd, so ist darin der Sauerstoff im erregten, ozonisirten Zustande; das Superoxyd wirkt daher auf den Wasserstoff des Wassers gerade wie vorher das Zink auf den Sauerstoff, nur dass jetzt das Superoxyd an der Contactstelle mit dem Wasser negativ elektrisch wird. Ganz analog wirkt eine mit Chlor oder Ozon beladene Platinplatte.

Befindet sich auf der der erregenden Elektrode (Zink, Superoxyd) gegenüber liegenden Seite, statt eines indifferenten Körpers *M*, eine zweite Elektrode, welche eine chemische Anziehung gegen das eine oder andere Element des Elektrolytes ausübt, so addirt oder subtrahirt sich die polarisirende Wirkung derselben zu der der ersteren; die elektromotorische Kraft wird kleiner oder grösser, je nachdem beide Elektroden auf dasselbe oder jede auf ein anderes Ion des Elektrolytes wirken.

Wir können annehmen, dass analoge Aenderungen der Molecüle des Elektrolytes auch zwischen zwei Elektroden eintreten können, welche zwar eine ungleiche Anziehung gegen seine Ionen ausüben, aber sich doch nicht mit denselben chemisch verbinden können. Dann vermittelt bei metallischer Verbindung der Elektroden gleichfalls ein momentaner Strom die Vereinigung der in ihnen frei gewordenen Elektricitäten, und zugleich scheiden sich die den Elektroden anliegenden Ionen des Elektrolyten ab. Dieser Strom kann aber nicht andauern, da eben die Anziehung der Elektroden die abgeschiedenen Ionen an ihnen festhält. Es kann demnach keine Annäherung neuer Molecüle des Elektrolytes an dieselben eintreten, und so fällt jene Anziehung, d. h. der Grund der elektrischen Vertheilung fort. Die Ionen an den Elektroden bringen dann eine Polarisation hervor, welche die ursprüngliche elektromotorische Kraft aufhebt. Solche Ursachen könnten z. B. die kurze Zeit andauernden Ströme zwischen passivem Eisen und Platin in Säuren erklären, wobei ersteres als elektropositives Metall dient [1]).

Schönbein macht hierbei noch eine zweite Hypothese, nach wel- 1096
cher sich auch die einzelnen Molecüle der metallischen Leiter polarisi-

---

[1]) Eine ähnliche Lagerung der Theile des Elektrolytes durch die „Tendenz zur chemischen Verbindung“ hat schon Pohl (Process der galvanischen Kette p. 42 u. a. Leipzig 1826*) angenommen, aber fälschlich hierbei die Metalle in zwei Classen getheilt, von denen die einen in den Flüssigkeiten positiv (Silber, Kupfer), die anderen negativ (Zink u. s. f.) erregt werden sollten. Berührt man die beiden Elektroden ausser der Flüssigkeit, so soll seltsamer Weise die durch ihren Metallcontact erzeugte Elektrisirung, welche der durch Berührung mit den Flüssigkeiten bewirkten entgegengesetzt ist, eben durch diesen Gegensatz einen Reiz hervorrufen, welcher nun den Strom in der der letzteren Erregung entsprechenden Richtung erzeugt. — Auch Faraday (Exp. Res. Ser. 7, §. 949 u. §. 1000, 1834*) bemerkte schon gelegentlich, dass keine directe Einwirkung der Säure auf amalgamirtes Zink wahrzunehmen ist, obgleich dabei doch ein solcher elektrischer Zustand herbeigeführt wird, dass ein Strom entsteht, wenn ein Weg für denselben offen ist, so z. B., wenn ein mit dem Zink verbundener Platindraht gleichzeitig in die Säure eingetaucht ist.

ren. So würde z. B. in einem einfachen Elemente Zink-Wasser-Kupfer durch die Anziehung des Zinks gegen den Sauerstoff des Wassers nur in dem dem letzteren zunächst liegenden Molecül des Zinks die positive Elektricität durch die negative Elektricität des Sauerstoffs gebunden, die negative Elektricität des Zinkmolecüls aber zurückgestossen; diese bände die positive Elektricität des folgenden Molecüls, dessen negative Elektricität die positive des folgenden u. s. f., bis nur am Ende des Zinks freie negative Elektricität aufträte. In einer aus mehreren Elementen bestehenden galvanischen Säule würde sich in gleicher Weise die Vertheilung der Elektricitäten jedes Molecüls theils durch die Elektrolyte, theils durch die Metallelektroden aller übrigen Elemente hindurch fortsetzen, und sich so durch Addition der von allen Elementen ausgehenden Vertheilung die Zunahme der Spannung an den Enden der Säule mit der Zahl der Elemente erklären. Bei Verbindung der Elektroden eines Elementes oder der Endglieder der Säule durch einen metallischen Leiter, welcher auch durch einen Elektrolyt unterbrochen sein kann, würde sich dieselbe Polarisation durch den ganzen Schliessungskreis herstellen, und so der Strom in einer beständigen Vertheilung der Elektricitäten jedes Molecüls, sowohl im Elektrolyt wie in den metallenen Leiter, und in einer Verbindung derselben mit den ungleichnamigen Elektricitäten der benachbarten Molecüle bestehen. Während dieser Process in den Metallen ein rein elektrischer wäre, würde er sich in den Elektrolyten noch mit einer abwechselnden Trennung und Wiedervereinigung ihrer entgegengesetzt elektrischen Ionen verbinden.

Diese letztere Hypothese führt das elektrische Verhalten aller Körper bei der Stromesleitung auf denselben Gesichtspunkt zurück. Wollen wir indess dieselbe auch nicht beibehalten, so folgt doch auch aus den Thl. I, §. 278 mitgetheilten Betrachtungen die Zunahme der Spannung an den Enden der Säule, indem sich die an den Elektroden jedes Elementes frei gewordenen Elektricitäten jedesmal durch Leitung über die folgenden Elemente verbreiten.

1097 Die Theorie von Schönbein hat den Vorzug, dass sie in sehr vielen Fällen nach der Betrachtung der chemischen Beziehungen des Elektrolytes zu den Elektroden in einem Elemente die Richtung des Stromes vorhersagen lässt, wie z. B. bei der Anwendung der Superoxyde, bei der von leicht oxydirbaren Substanzen, z. B. Zink, gegenüber weniger oxydirbaren Substanzen, oder in der Gassäule. Dabei ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Gase durch Berührung mit den Elektroden in besondere allotropische Zustände versetzt werden können, durch welche sie mehr oder weniger energisch auf den Elektrolyt wirken. In ähnlicher Weise kann sich die ungleiche elektromotorische Kraft von Elementen mit der gleichen Flüssigkeit (Wasser) erklären, welche dieselbe positive Elektrode (Zink) und verschiedene negative Elektroden (Platin, Kupfer) haben. Wir haben stets die Differenz der Anziehung beider

Elektroden gegen die Ionen des Elektrolytes zu beachten. Ist auch manches noch unbestimmt in dieser Theorie, so ist hier doch ein Weg gebahnt, auf dem die Forschung weitere Fortschritte versuchen kann [1]).

Nachdem sich die früheren Versuche und Anschauungen als nicht genügend zu einer definitiven Theorie der Elektricitätserregung in der Kette erwiesen haben, bleiben uns noch folgende Fragen vom gegenwärtigen Standpunkte aus zu beantworten. 1098

1) Entsteht bei der Berührung heterogener Körper ohne Aenderung ihres gegenseitigen chemischen Verhaltens Elektricität oder ist eine chemische Einwirkung dazu erforderlich?

2) Wird bei Verbindung oder Trennung zweier Elemente oder zweier zusammengesetzter Körper Elektricität erregt?

3) Kann eine derartige Erregung, falls sie existirt, zur Bildung eines galvanischen Stromes Veranlassung geben, oder ist dazu die Anwesenheit eines Elektrolytes erforderlich?

4) In welcher Weise entsteht der galvanische Strom?

---

[1]) Vergl. ferner Marié Davy, Cosmos **15**, p. 567, 1859*. Auch Peltier (Inst. **3**, Nro. 133) sieht den Strom als Folge der chemischen Wirkung, die Spannungserscheinungen als Folge der Berührung heterogener Körper an und Majocchi (Annali di fisica di Milano. **16**, p. 120, **19**, p. 166, **20**, p. 3*; Phil. Mag. **30**, p. 97*) spricht dieselben Ansichten aus und sucht durch manche, nicht immer ganz gerechtfertigte Versuche zu beweisen, dass bei einseitig gerichteter chemischer Wirkung in einem Schliessungskreise nur bei gleichzeitigem Auftreten einer Contactkraft oder Adhäsionskraft, katalytischen oder elektromotorischen Kraft ein Strom entsteht. Vergl. auch Zantedeschi, Archives de l'El. **3**, p. 147*; Buff, Zusammenhang der neueren Elektricitätslehre mit der Contacttheorie, Naturf. Vers. in Mainz; Müller, Fortschritte p. 237, 1849*; Henrici über die Elektricität der galv. Kette, und Gaugain, Ann. de Chim. et de Phys. [4] **6**, p. 41, 1865*. (Wiederholung der Hauptpunkte der im Texte gegebenen Theorie.)

Nobili (Bibl. univ. de Genève **37**, p. 118, 1828*) glaubte alle galvanischen Ströme als thermoelektrische ansehen zu können, da er solche Ströme auch beim Einsenken zweier ungleich erwärmter Platinelektroden in Wasser beobachtet hatte. Er formte die Elektroden von Zink und Kupfer in einem einfachen, mit verdünnter Säure geladenen Element aus zwei parallelen Blechen, welche in der Mitte aus einander gebogen und an ihren Rändern ringsum verlöthet waren. In den inneren Hohlraum der Platten, sowie in die Säure wurden Thermometer eingesetzt. Das Thermometer im Zink zeigte die höchste, das in der Säure eine mittlere, das im Kupfer die niedrigste Temperatur. Die Wärmeentwickelung am Zink, welche nur an der mit der Flüssigkeit in Berührung stehenden Oberfläche desselben eintritt, ist demnach sehr bedeutend, und sie sollte direct den Strom als einen Thermostrom erzeugen. Ebenso sollte die Wärmeentwickelung beim Contact zweier Flüssigkeiten die galvanischen Ströme als directe Thermoströme hervorrufen. Diese Annahmen sind indess nicht richtig, da gerade die local an der Zinkplatte und an der Contactstelle zweier Flüssigkeiten erzeugte Wärme durch secundäre, für die Strombildung selbst nicht wirksame chemische Processe hervorgerufen wird, die für die Strombildung selbst nöthige Wärme sich aber im ganzen Schliessungskreise im Verhältnisse der Widerstände vertheilt (vgl. §. 990). Interressant ist es indess, dass Nobili bis zu einem gewissen Grade die Beziehungen zwischen dem thermischen Aequivalente der chemischen Actionen in der Kette und ihrer elektromotorischen Kraft geahnt hat. Vergleiche auch die thermische Theorie des galvanischen Stromes von Hoorweg, *Wied. Ann.* **9**, p. 552, **11**, p. 233, 1880*.

1099 1) In Thl. I, §. 201 u. flgde. haben wir nur das Thatsächliche der Elektricitätserregung beim Contact heterogener Körper bei den Volta'schen Fundamentalversuchen behandelt und dabei vorläufig angenommen, die einander berührenden Körper seien chemisch unveränderlich. Von diesem Standpunkte aus ist die Theorie dieser Elektricitätserregung gegeben worden, welche auf eine ungleiche Anziehung der verschiedenen Körper gegen die eine oder andere Elektricität zurückgeführt werden kann. In Thl. I, §. 206 u. flgde. haben wir erwähnt, dass hieraus auch die Entwickelung der Elektricität bei der Reibung heterogener Körper abzuleiten ist.

Wir haben indess schon Thl. I, §. 209 auf Einwände gegen die volle Beweiskraft der Fundamentalversuche aufmerksam gemacht. Dieselben beruhen wesentlich darauf, dass kaum eine Metallfläche wirklich rein zu erhalten ist, vielmehr dieselben stets mit Oberflächenschichten, Häuten von Oxyden, Schwefelmetall, condensirten Gasen bedeckt sind, welche ihr elektromotorisches Verhalten beeinflussen oder ganz bedingen können (Thl. I, §. 222 u. 223).

1100 In vielen Fällen ist die experimentell zu verfolgende Bildung derartiger Oberflächenschichten kein Gegenbeweis gegen die Elektricitätserregung beim Contact ohne chemische Einwirkung. Sie zeigen nur, dass dabei nicht allein die reinen Metalle, sondern auch die auf ihnen vorhandenen Schichten elektromotorisch wirken. Verbindet man z. B. zwei Metallplatten, Silber und Kupfer, metallisch mit einander und bringt sie in eine Atmosphäre von Schwefeldampf, so überziehen sie sich mit Schwefelmetall und statt der Erregung zwischen den Metallen allein hat man die Summe der Potentialdifferenzen $CuS \mid Cu + Cu \mid Ag + Ag \mid Ag_2S$, welche der Differenz $Cu \mid Ag$ durchaus nicht gleich zu sein braucht. In Schwefelwasserstoffgas können zu den Schichten von Schwefelmetall noch mehr oder weniger dichte Belegungen des einen oder anderen Metalls mit condensirtem Wasserstoff kommen. — Aehnlich verhält es sich, wenn das eine oder andere Metall sich an der Luft mit einer Oxydschicht bedeckt. — Werden zwei Platinplatten in Wasserstoff- und Sauerstoffgas gesenkt und dann mit einander verbunden, so hat man wieder die Erregungen $Pt_H \mid Pt + Pt \mid Pt_O$ (Thl. I, §. 223), wo Pt_H und Pt_O die mit occludirtem Wasserstoff und Sauerstoff beladenen, mit denselben eine Art Legirungen bildenden Oberflächenschichten bezeichnen.

1101 Häufig hat man versucht, die Elektricitätserregung beim Contact der unveränderlichen Körper, z. B. der Metalle, auf die Berührung derselben mit Elektrolyten zurückzuführen.

Alle Metalle sind stets mit einer dünnen condensirten Gasschicht bedeckt, welche auf sie ebenso, wie z. B. eine Wasserschicht, elektricitätserregend wirken kann. Eine Zinkplatte kann durch diese Berührung wie beim Contacte mit den meisten anderen Flüssigkeiten, mit negativer

Elektricität geladen werden, während die condensirte Feuchtigkeitsschicht ebenso stark positiv elektrisch wird. Nach aussen hin kann diese elektrische Vertheilung direct nicht wahrgenommen werden, da die erregten entgegengesetzten Elektricitäten unmittelbar neben einander liegen (gebunden sind).

Setzt man eine solche elektrisch erregte Zinkplatte auf eine auf das Elektroskop geschraubte Kupferplatte, so giebt man den Platten entweder absichtlich nur wenige Berührungspunkte oder sie bieten deren auch beim Aufeinanderschleifen nur in geringer Zahl (wie z. B. selbst sorgfältig abgeschliffene Glasplatten erst durch starken Druck auf den sehr merklichen Abstand gebracht werden, wo sie die Newton'schen Farbenringe zeigen).

Die Kupferplatte des Elektroskops wird durch die Feuchtigkeit viel weniger stark negativ erregt, als die Zinkplatte. Durch die Berührungspunkte geht daher ein Theil der negativen Elektricität der Zinkplatte zum Theil durch Leitung auf die Kupferplatte über. Hebt man die Zinkplatte ab, so erweist sich die Kupferplatte negativ und die Zinkplatte mit ihrer Gasschicht bewahrt die in letzterer befindliche, jetzt zum Theil frei gewordene, positive Elektricität. — Der Versuch, bei welchem zwei isolirte Kupfer- und Zinkplatten zu wiederholten Malen von einander abgehoben und an den Condensator gebracht werden, erklärt sich auf dieselbe Weise, indem unmittelbar nach der Abgabe der Elektricitäten der Platten an den Condensator die Luftschichten sogleich von Neuem auf dieselben elektrisch erregend wirken. — Auch bei den Versuchen, wo die Zink- und Kupferplatte des Condensators durch das Zink- und Kupferende eines Doppelstabes aus Zink und Kupfer direct mit einander verbunden werden, gilt dieselbe Erklärung; ebenso bei der Ladung zweier Condensatoren, von denen der eine eine untere Zinkplatte, der andere eine untere Kupferplatte trägt, bei Verbindung dieser Platten mit einem Zink- oder Kupferdraht. Bei der Verbindung der oberen kupfernen Condensatorplatte mit der inneren zinnernen Belegung einer Leydener Flasche findet dasselbe statt. Die Zinnbelegung soll wie eine Zinkplatte durch die auf ihr condensirte Feuchtigkeitsschicht stärker negativ werden, als die Kupferplatte am Condensator, und ihre Elektricität also zum Theil in letztere übergehen.

Man hat sich bemüht, diese Erklärungen der Elektricitätserregung bei 1102
den Volta'schen Fundamentalversuchen dadurch zu widerlegen, dass man dieselben unter der Glocke der Luftpumpe im Vacuo, in völlig getrockneten Räumen, auch in Wasserstoffgas und anderen indifferenten Gasen mit demselben Erfolge wie in der Luft anstellte [1]). Bei allen diesen Versuchen ist indess die auf der Oberfläche der Metalle von vorn herein

---

[1]) Pfaff, Ann. de Chim. et de Phys. 16, p. 286*. (De la Rive behauptet das Gegentheil [illegible] 'e Chim. et de Phys. 39, p. 311, 1828*.)

condensirte Gasschicht nicht entfernt, da sie mit einer weit stärkeren Kraft, als dem Drucke einer Atmosphäre, auf derselben fest gehalten wird. — Auch wenn man zwei Zink- und Kupferplatten, an welche Platindrähte gelöthet sind, bis auf letztere lackirt, sie auf einander legt und die Platindrähte mit einander verbindet, kann die hierbei stattfindende Ladung der Platten mit entgegengesetzten Elektricitäten durch die beim Lackiren der Platten noch auf ihrer Oberfläche zurückbleibende, wenn auch äusserst geringe Feuchtigkeitsmenge bedingt sein[1]). Die entgegengesetzten Resultate, welche von einzelnen Beobachtern erhalten wurden, können auf der mehr oder weniger vollständigen Entfernung jener Feuchtigkeit beruhen.

Dasselbe gilt von den Versuchen, bei denen die Platten in Terpentinöl gesenkt oder bis auf einige hervorragende Spitzen mit geschmolzenem Schellack, dem etwa etwas Terpentin zugesetzt ist, lackirt werden. Bei der Schmelztemperatur kann eventuell sich der Schellack ein wenig zersetzen und somit auch auf die Metalle chemisch einwirken[2]).

1103 Endlich kann, selbst wenn die Metallplatten einander nicht berühren, eine elektrische Erregung zwischen ihnen entstehen.

So fand Grove[3]), wenn er zwei Kupfer- und Zinkplatten durch einen Papierring getrennt auf einander legte, die Zinkplatte beim Abheben positiv, die Kupferplatte negativ.

Ebenso näherte Gassiot[4]) zwei vierzöllige Platten von Kupfer und Zink einander bis auf eine Entfernung von $^1/_{100}$ Zoll; er verband sie sodann durch Drähte mit zwei verticalen Metallscheiben von Gold, welche auf zwei gegenüberliegenden Seiten eines Glases an Metallstielen angekittet waren, und zwischen denen an einem Metallstabe ein Goldblatt hing. Wurde dem Goldblatte durch eine trockene Säule, welche an dem einen Ende abgeleitet war, Elektricität mitgetheilt, so bewegte sich dasselbe beim Trennen der Kupfer- und Zinkplatte nach der einen Scheibe des Apparates und zeigte dadurch an, dass das Zink positiv, das Kupfer negativ geworden war.

Da in diesen Beispielen der Papierring oder die feuchte Luft zwischen den Metallplatten die Stelle des feuchten Leiters übernimmt, so sollte man erwarten, dass das Zink sich negativ, das Kupfer positiv ladet. Will man also die Elektricitätserregung den Metallen allein zuschreiben, so müssten dieselben auf verhältnissmässig sehr grosse Entfernungen ihre Elektricitäten austauschen können.

Indess bedürfen manche dieser Versuche noch einer sehr gründlichen Prüfung und Wiederholung, da sich nicht wohl übersehen lässt, in wie weit dabei die Metallplatten oder die dieselben mit den Gold-

---

1) Péclet, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 2, p. 250*. — 2) Righi, Principii di Volta Bologna. Gamberini e Parmeggiani 1873*. — 3) Grove, Literary Gazette. 21. Jan. 1843*. — 4) Gassiot, Phil. Mag. 25, p. 283, 1844*.

scheiben verbindenden Drähte mit den Händen oder anderen Metallen berührt wurden u. s. f.[1]).

Versuche, bei denen jeder Einfluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff 1104
möglichst ausgeschlossen war, hat W. von Zahn angestellt[2]).

In eine 45 mm weite, 26 cm lange Glasröhre ist oben eine enge Glasröhre conaxial eingesetzt, in welche ein Platindraht eingeschmolzen ist, der mit einem an ihr unteres offenes Ende aufgepressten Messingcylinder verbunden ist. In demselben verschiebt sich ein gerader Stahldraht, welcher eine leichte Zinkscheibe von 39 mm Durchmesser trägt. In den unteren Theil der weiteren Glasröhre ist ein zweiter Platindraht eingeschmolzen, auf welchen eine 39 mm grosse Platinscheibe aufgesetzt ist. Zwei seitlich eingefügte Röhren dienen dazu, den mit destillirtem Wasser, Alkohol und Wasser gereinigten, durch heisse Luft getrockneten Apparat mit Stickstoff zu füllen und nachher an einer mit wasserfreier Phosphorsäure getrockneten Quecksilberluftpumpe unter Erhitzung auf 180 bis 190° zu evacuiren. Darauf werden die seitlichen Röhren zugeschmolzen. Werden die Platindrähte aussen verbunden, durch Aufrechtstellung der Röhre die Zinkplatte in ihre tiefste Stellung bis auf 1 mm Abstand von der Platinplatte gebracht, dann die Platindrahtverbindung gelöst und der Apparat umgekehrt, so dass sich die Zinkplatte um 11 cm von der Platinplatte entfernt, so zeigt sich eine entschiedene Potentialdifferenz bei Verbindung der einen oder anderen Platte, auch unter Zwischenschaltung eines Daniells im einen oder anderen Sinne,

---

1) Fr. Exner (Wied. Ann. **11**, p. 1034, 1036*) behauptet, dass ein Condensator z. B. aus zwei Zink- oder aus zwei Kupferplatten bei der Verbindung der einen Platte mit der Erde unter Einfügung eines Daniell'schen Elementes im einen oder anderen Sinne sich beidemale gleich stark aber entgegengesetzt ladet und rechnet aus diesen Versuchen an den beiden Condensatoren heraus, dass die elektromotorische Kraft Zn | Cu = Cu | Zn, d. h. = 0 sein sollte, wobei aber die elektromotorische Kraft zwischen der Kupfer- oder Zinkcondensatorplatte und der Aluminiumnadel des die Ladung messenden Quadranteelektrometers unberücksichtigt blieb (Schulze-Berge, Wied. Ann. **12**, p. 319, 1881*; auch Stoletow, J. de St. Petersb. Phys. Ges. **13**, Phys. Th. p. 135, 1881*; Beibl. **6**, p. 115*; s. auch Julius, Wied. Ann. **13**, p. 276, 1881*); er beobachtet ferner, dass sich beim Contact von Zink und Platin oder Zink und Wasser gleiche Ladungen ergeben, die nur durch die Vertheilung der Elektricität durch die angenäherte oxydirte Platte bedingt sein sollen; er findet beim Contact von Platin und Wasser keine Ladung, ebenso wenig, wie bei Verbindung einer beliebigen Flüssigkeit, verdünnter Schwefelsäure, Wasser, Zink- oder Kupfervitriollösung mit Zink mittelst eines Platindrahtes, erachtet also die Erregung des Platins durch die Flüssigkeiten gleich Null. Er findet in dem offenen oder geschlossenen Kreise eines Smee'schen oder Daniell'schen Elementes Sprünge im Potential nur an der Zinkplatte, resp. an der Contactstelle der verdünnten Schwefelsäure und der Kupfervitriollösung, wo chemische Wirkungen stattfinden, nicht am Platin, resp. Kupfer u. s. f. — Diese Angaben widersprechen allen übrigen, durch die sorgfältigsten Versuche erhaltenen Resultaten. Gegen die Ausführungen von Exner vergl. auch Ayrton u. Perry, Phil. Mag. [5] **11**, p. 43, 1881*. Julius, Wied. Ann. **13**, p. 296, 1881*; Beibl. **5**, p. 448*. —

2) W. von Zahn, Untersuchungen über Contactelektricität. Leipzig, Teubner, 1882. (Erst während des Druckes erschienen, deshalb nur angedeutet.)

mit dem Elektrometer. Die Zinkplatte war indess hierbei doch noch bläulich angelaufen.

Bei anderen entscheidenderen Versuchen wurde die obere Zinkplatte des Apparates durch eine Kupferplatte ersetzt und unten an denselben seitlich eine U förmige Röhre mit drei Kugeln angesetzt, von denen die dem Apparat zunächst liegende metallisches Natrium, die fernste eine leicht flüssige Legirung von Kalium-Natrium enthielt. Nach Reinigung, Füllung des Apparates mit trockenem Stickstoff und Evacuiren wurde letztere Legirung innerhalb mehrerer Tage wiederholt geschmolzen, wobei sie oberflächlich anlief und allen etwa restirenden Sauerstoff absorbirte. Darauf wurde das Natrium geschmolzen und durch Neigen in den unteren Theil der Röhre gebracht. Bei Wiederholung der oben erwähnten Versuche zeigte es sich stark positiv gegen das Kupfer.

Bei diesem Versuche scheint eine Oxydation des Natriums möglichst vermieden zu sein.

1105 Bei allen diesen Experimenten ist übrigens zu bedenken, eine wie geringe Quantität eines Elektrolyten zersetzt zu werden braucht, um Elektricitätsmengen zu erzeugen, welche schon sehr bedeutende elektroskopische Wirkungen hervorrufen. So können höchst unscheinbare chemische Vorgänge die elektrischen Erscheinungen beim Contact unveränderlicher Körper sehr leicht verdunkeln (vergleiche Thl. I, §. 224 und das Capitel Zurückführung der Constanten des Stromes auf absolutes Maass in Thl. IV).

1106 Wie geringe Einflüsse hierbei das elektromotorische Verhalten eines Metalls abändern können, zeigen die folgenden Versuche von Pellat[1]. Man verbindet eine Metallplatte A mit einer vergoldeten Messingplatte und bringt in einem Abstande von 0,1 bis 12 mm A gegenüber ein anderes Metall B an, entfernt B nach einigen Minuten und bestimmt die Potentialdifferenz von A und der Goldplatte. Sodann misst man nach einigen Minuten die Potentialdifferenz wieder, ohne neue Annäherung von B und findet sie meist kleiner. Man kann diesen Versuch öfter wiederholen; die Potentialdifferenz steigt jedesmal durch Einfluss von B. Ist A eine Zink-, Kupfer-, Goldplatte, so wird ihre Oberfläche besonders durch die Annäherung von Blei und Eisen geändert, merklich auch noch durch Kupfer, Gold, Platin, nicht merklich durch Zink.

Die Wirkung kann keine direct elektrische sein, da sie dann wesentlich von der Potentialdifferenz zwischen A und B während des Versuchs herrühren würde; indess ändert sich bei Verbindung der Platten mit den Polen einer Säule von 6 Daniell'schen Elementen der Einfluss nicht.

1107 Demnach können über die directe Erregung der Elektricität beim Contact unzersetzbarer Körper immer noch Zweifel obwalten, obgleich

---

[1]) Pellat, Compt. rend. 94, p. 1247, 1882*.

es schwer sein dürfte, ohne eine Annahme derselben die bei der Berührung von Nichtleitern u. s. f. auftretende Elektricitätsentwickelung, z. B. bei den Versuchen über Reibungselektricität abzuleiten. Ebenso weisen mit Entschiedenheit die Erscheinungen der elektrischen Endosmose (vergleiche Thl. II, §. 245) die Diaphragmen- und Strömungsströme (ibid. §. 196 u. flgde.) und die Beziehungen zwischen der Wanderung der Ionen und dem Widerstande (vergl. §. 1049) auf diese Erregung hin.

2) Eine Erzeugung von Elektricität ist weder bei der Verbindung von Elementen, noch von bereits fertigen Verbindungen niederen Grades bisher mit Sicherheit nicht nachgewiesen worden. 1108

Als Davy z. B. Kali mit Salpetersäure zusammenbrachte, fand er keine Elektricitätserregung. Dies ist auch erklärlich, da nach den elektrolytischen Erfahrungen Kali gleich $\overset{+}{K} + \overset{-}{OH}$, Salpetersäure gleich $\overset{+}{H} + \overset{-}{N}O_3$ ist, wo die $\pm$ Zeichen die Ladung der Ionen in der Verbindung angeben. Bei der Verbindung zu $\overset{+}{K} + \overset{-}{N}O_3$ und $\overset{+}{H} + \overset{-}{O}H = H_2O$ durch Austausch der Bestandtheile kann daher keine freie Elektricität auftreten.

Ebenso konnte auch Davy[1]) bei der Verbrennung von Eisen in Sauerstoff und Luft, Matteucci bei der von Kupfer, Zinn, Antimon, Zink in Chlor (§. 1091) keine Ladung des mit letzterem verbundenen Elektroskops nachweisen. Entsteht bei der Verbrennung von Kohlen auf einem Elektroskop in letzterem negative Elektricität, ertheilt die entweichende Kohlensäure einem hineingesenkten Messingbleche, einer Drahtgaze bei Ableitung des Kohlencylinders positive Elektricität, so berührt sich doch hier eine Reihe von heterogenen Körpern, Messingblech, Kohlensäure, Kohle, Metall, welche ausserdem sehr verschiedene Temperaturen besitzen und somit schon durch ihren Contact elektromotorisch wirken können. — Aehnliche Versuche hat schon Volta angestellt, indem er z. B. in einem isolirten Kohlenofen die glühenden Kohlen mit kalten bedeckte und den Ofen mit einem Strohhalmelektroscop verband. Letzteres lud sich bei langsamem Verbrennen negativ; bei starkem Zuge nahm die Erregung ab. — Dasselbe gilt von dem Einsenken von Drähten in eine aus einem leitenden Rohre brennende Flamme anderer Substanzen, z. B. von Wasserstoff, wobei die Drähte negativ werden, ein die Flamme umgebendes Drahtnetz positiv wird. — Ebenso wenig beweisen die älteren Versuche von Brande[2]), wonach eine zwischen zwei entgegengesetzt elektrisirten Kugeln brennende Flamme von Wasserstoff sich zur negativen, eine Flamme von Phosphor, Schwefel, Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff zur positiven Kugel wendet.

---

[1]) Davy, Gehler's Zeitschr. für Chemie 5, p. 52*. — [2]) Brande, Phil. Trans. 1814, p. 1*; Gilb. Ann. 52, p. 375*.

Die Ladungen der Verbrennungsgase können
wie oben zugeschrieben werden und es ist daraus d
gern, dass etwa der Wasserstoff an seine Umgebun
mit ihm verbindende Sauerstoff positive Elektricit
haupt sind die Erscheinungen bei der Verbrennung
sehr complicirt, so dass man daraus keine einfach
kann. Wir werden sie später in einem besonderen

1109 In neuester Zeit hat wiederholt Fr. Exner[3])
nachzuweisen versucht, dass bei der Verbindung
beiden Elektricitäten frei werden. Bei fortdauernd
wirkung sollten letztere sich theilweise wieder verei
stir z zwischen ihnen bestehen
spr renz zweier einander berühre
che Einflüsse, Oxydation in der
ein angegriffen werden, der Di
wei Einwirkungen. Oxydirt sich
in h das Zink auf das Potential
Ox nde Luftschicht auf das Po
Wi m gegen die Luft indifferent
Me nden und nimmt man einma
tro Pt = 0 wäre, so würde nach
den Hydroketten u. s. f. die Potentialdifferenz $2V$,
chenschicht und dem Zink unverändert bleiben.
Zink und Platin gleich P, so wäre es in der
$- 2V$. Ist also die elektromotorische Kraft und
Daniell'schen Kette resp. $D = 1$ und W_d, die V
Zinks gleich W_z, so sollte $2V = W_z / W_d$ sein.

Fr. Exner verband nach der Methode von R.
reffenden mit einer Platinplatte zu einem Con
allplatten abwechselnd in entgegengesetzter Richt
es Daniell'schen Elementes und maass die Ladung
en Elektrometer, dessen Quadranten mit den Pole
ule verbunden waren. Daraus folgt:

---

1) Pouillet, Ann. de Chim. et de Phys. 35, p. 410,
p. 426*. — 2) Die früheren Vermuthungen, dass bei de
Zinn- und Zinkamalgam letzteres nur durch Oxydation
Silberamalgam unwirksam wäre, wird dadurch widerle
trisirmaschine mit Amalgam oder Musivgold statt dessel
und Kohlensäure wirksam ist (Davy, Él. des chem.,
Péclet, Ann. de Chim. et de Phys. 71, p. 83*. Die
uptungen von Wollaston und Heidmann (vergl.
25*), sind zu unrein, als dass man aus ihnen sichere Schlüs
F. Exner, Wien. Ber. 80, [2] p. 307, 1879*; Wied. Ann.

	4 V	W_s	W_s / W_d
Zn | Pt . . .	1,71	42700	1,756
Cu | Pt . . .	0,734	18600	0,765
Fe | Pt . . .	1,408	34100	1,400
Ag | Pt . . .	0,166	3000	0,123

ie Werthe W sind den Beobachtungen von J. Thomsen entnom-
Die Werthe $2V$ und W_s / W_d zeigen mithin keine Uebereinstimmung, n $4V$ und W_s / W_d [1]).

uch stimmen die Zahlen von F. Exner durchaus nicht mit denen ɔrigen Beobachter (vergl. Thl. I, §. 253 u. flgde.). So ist die Podifferenz nach:

	Exner	Hankel	R. Kohlrausch	Gerland	Clifton
	171	123	123	—	—
	71	23	33	—	—
	137	39	—	—	—
	16	5	14	—	—
:	34	84	—	—	88
g	155	118	109	109	
l	66	16	...	—	12

ı allen diesen Fällen kann man die beobachtete Potentialdifferenz ɔktromotorischen Kraft MeO | Me + Me | Pt gleich setzen.

uch noch auf eine andere Weise hat F. Exner seinen Satz zu be- 1110
versucht.

uf das obere Ende eines Glascylinders war eine Silberplatte mit ın luftdicht aufgekittet, so dass sie das Glas nirgends berührte. wurde die Röhre durch einen Stöpsel mit zwei Glasröhren versen. Durch denselben führte noch ein ganz in Paraffin eingeschmol- Platindraht nach aussen, der sich innen federnd an die Silberplatte e. Die Silberplatte wurde auch ausserhalb mit Paraffin bedeckt und eine gleiche reine Silberplatte genetzt. Wurde diese Platte nach

[1]) In Folge eines Rechnungsfehlers nimmt F. Exner an, dass die am Elek er gemessene Potentialdifferenz der Metalle P und nicht 2 P wäre. Die ollte also gleich $1/2\ W_s / W_d$ sein. Durch einen nicht erklärbaren Umstand n diese Werthe mit einander überein.

ihrer Verbindung mit der unteren am Quadrantelektrometer untersucht, so ergab sich keine Ladung; wohl aber als das Innere der Glasröhre mit Chlor gefüllt und so an der Unterseite der unteren Silberplatte Chlorsilber gebildet wurde. Die Ladung blieb constant, so lange die Verbindung des Chlors mit dem Silber vor sich ging. Wurde das Chlor im Cylinder vollständig durch Luft verdrängt, so verschwand die Spannung. Nach dem Abpoliren zeigten beide Platten wieder keine Wirkung, nach dem Hineinhalten der abhebbaren Platte in Chlor wiederum eine starke Wirkung, welche beim Belassen der Platte in der Luft abnahm. Die Potentialdifferenz betrug 0,542 von der des Daniell'schen Elementes. Die Verbindungswärme von 1 Aequivalent Silber mit Chlor beträgt 29400, die mit Sauerstoff 3000 Cal.; danach müsste die Potentialdifferenz $2\,V = 26\,400 / 24\,300 = 1{,}086\,D$ sein, während obiger Werth nur die Hälfte beträgt[1]).

Zunächst ist bei fester Verbindung des Platindrahtes mit der unteren Silberplatte gar kein Grund zur Ladung der Platten vorhanden, da sich die gleichartigen Silberflächen einander gegenüber stehen, beide auf gleiches Potential gebracht sind und so keine Bindung eintreten kann. Nur wenn die obere Fläche der unteren Silberplatte sich mit Chlorsilber bedeckte oder mit Chlor belüde, hätte dies geschehen können[1]).

Eine solche Ladung könnte bei einem zweiten Versuche von Exner eintreten, wo die untere Platte sorgfältig gereinigt war, die obere aber in einen Chlorstrom gehalten und sofort untersucht wurde. Die Potentialdifferenz betrug wieder $0{,}54\,D$[2]). — Dieses Resultat ist von Schulze-Berge nicht bestätigt worden; die Differenz betrug nur $0{,}121\,D$ und sank bei Entfernung der Chlorsilberschicht auf — 0,011.

Auch von anderen Physikern sind die Versuche von Exner in keiner Weise bestätigt worden. Es bleiben demnach noch ganz erheb-

---

[1]) Schulze-Berge, l. c. — [2]) Auch hier ist derselbe Rechnungsfehler, wie in §. 1109 gemacht und doch stimmt der vermeintlich aus den Beobachtungen abzuleitende Werth V mit dem halben Wärmeäquivalent der chemischen Wirkung. — Bei Versuchen von Edelmann (Carl's Repert. **16**, p. 466, 1880*, Beibl. **4**, p. 669*) wurden in zwei in eine kreisförmige, abgeleitete Messingplatte eingeschnittene Löcher isolirte, gut hineinpassende Metallplatten mittelst Gummistreifen eingesetzt und über denselben eine an einem horizontalen Arme befestigte horizontale nierenförmige Metallscheibe aufgehängt, die wie die Nadel des Quadrantelektrometers geladen war. Bestanden die Platten aus verschiedenem Metall, so zeigte dieselbe eine Ablenkung. Durch Vergleichung mit dem Ausschlage, bei Ladung mit einem Daniell'schen Elemente ergaben sich die Werthe $2\,V$ bei drei Plattenpaaren.

Kupfer und Zink . .	0,488	0,492	0,488	0,503	—	Mittel	$0{,}493\,D$
Kupfer und Eisen . .	0,306	0,315	0,341	0,322	0,341	"	$0{,}333\,D$
Eisen und Zink . . .	0,171	0,174	0,189	—	—	"	$0{,}175\,D$

Die aus den Wärmeprocessen im Daniell'schen Elemente und bei der Oxydation der Platten (O | Cu — Zn | O) u. s. f. berechneten Werthe $\frac{1}{2}\,W_z/W_d$ verhalten sich wie 1 : 0,496 : 0,318 : 0,178. Bei diesen Versuchen waren die Platten vor dem Einsetzen sorgfältig geputzt, also mit feuchten Gegenständen berührt worden, so dass auch dadurch eine Elektricitätserregung eintreten könnte. Siehe hiergegen auch Schulze-Berge, Wied. Ann. **15**, p. 440, 1872*.

liche Zweifel an ihrer Richtigkeit übrig und ihre Deutung dürfte eine ganz andere sein, als man ihnen untergelegt. Wenn selbst der Versuch von Exner über die bei der Chlorirung der Silberplatte erzeugte Potentialdifferenz richtig wäre, würde er ebenso wenig, wie die vorhergehenden den Beweis liefern, dass zwischen den chemisch nicht auf einander wirkenden Körpern keine Elektricitätserregung bei der Berührung stattfände und dieselbe nur bei dem chemischen Processe der Einwirkung des Chlors aufträte. Berührt der die Platten verbindende untere Platindraht direct das Metall der unteren Silberplatte, so beobachtet man, wenn die eine Platte auch auf der der anderen zugekehrten Seite chlorirt ist, wie bei den Versuchen von Brown die Summe der elektrischen Erregungen zwischen den fertig gebildeten Chlorsilber und Silber + Silber und Platin + Platin und Silber, von denen die beiden letzteren sich aufheben. Ist die der oberen Platte zugewendete Oberfläche der unteren Platte nicht chlorirt und bildet sich nach einiger Zeit auch unter der Contactstelle des unteren Platindrahtes Chlorsilber (resp. Chlorplatin), so hat man wieder eine Reihe fester Körper, Silber, trockenes Chlorsilber, Platin, Silber, in welcher Reihe das Chlorsilber als Elektrolyt wirken kann.

Fände ferner die Verbindung der Metalle mit dem umgebenden Gas fortdauernd statt, was doch nicht anzuzweifeln ist, da eine Silberplatte in Chlor sich mehr und mehr in Chlorsilber verwandelt, so würde immer fort Elektricität producirt. Damit die Potentialdifferenz zwischen den Platten dabei eine constante bliebe, müsste aber eine Kraft vorhanden sein, welche die Ausgleichung dieser Elektricitäten durch die Contactstelle eben nur bis zu einer bestimmten Grenze, eine Ladung der Platten darüber hinaus nicht gestattete. Dies wäre aber [illegible] wöhnlichen elektromotorischen Contactkräften [illegible] 1111

Somit haben weder die vorliegenden Versuche [illegible] zogenen Schlüsse eine genügende Beweiskraft.

Wenn zwei Körper in ihrer Verbindung [illegible] und Hydratwasser) entgegengesetzt geladen [illegible] möglich, dass sie bei ihrer Trennung [illegible] sind die bisherigen Versuche hierüber [illegible] beobachteten Ladungen beruhen auf [illegible] Elektricitätsentwickelung beim Verdampfen [illegible] Verdampfen von Salzlösungen [illegible] geben sie negative Resultate, [illegible] oxyd, Bleisuperoxyd, Chlorgold keine Elektricität [illegible] indess auch noch Einwände zu machen [illegible] 1112

3) Ferner ist die Annahme nicht aufrecht zu erhalten, dass [illegible] in einem galvanischen Elemente die durch Verbindung der darin vorhandenen Substanzen die Ursache des Stromes sein könnte. [illegible] 1113

hier lässt sich aus den vorliegenden Versuchen gerade das Gegentheil ableiten.

Dass bei der Verbindung von Quecksilber mit anderen Metallen keine Elektricität erregt wird, welche event. einen galvanischen Strom hervorbringen könnte, haben wir bereits Thl. I, §. 643 erwähnt[1]).

1114 Ebenso wenig kann man galvanische Ketten allein aus Elementen bilden, selbst wenn die eine oder andere Elektrode derselben chemisch angegriffen wird. Fr. Exner[2]) hat freilich zwischen eine zur Erde abgeleitete Kohlenplatte und Platten von Aluminium, Zink, Blei, Silber, Kupfer oder Platin, Brom oder Jod gebracht und aus der Vergleichung der an einem Quadrantelektrometer abgelesenen Ladung der letzteren Platten mit der durch ein Daniell'sches Element verursachten abgeleitet, dass die elektromotorischen Kräfte obiger Combinationen den Verbindungswärmen der Metalle mit den Salzbildnern äquivalent sind. Indess hat Fr. Braun[3]) andere Werthe als Exner erhalten und gezeigt, dass bei Bedeckung der Metalle mit ihren Verbindungen mit dem Salzbildner, also z. B. des Bleies oder Silbers mit Bromblei oder Brom- und Jodsilber u. s. f., in jenen Combinationen sich dieselben Potentialwerthe ergeben. In den Ketten bilden sich diese Verbindungen allmählich und sie enthalten somit einen Elektrolyten.

1115 Ebenso ist in keiner Weise die elektromotorische Kraft einer Kette aus der Verbindung der in ihr sich allmählich vereinigenden Stoffe der Elektroden abzuleiten, wie z. B. die elektromotorische Kraft eines mit Wasserstoff und Sauerstoff polarisirten Voltameters aus der directen Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs in der Lösung[4]). Hiergegen sprechen die Versuche mit der Gaskette. Senkt man z. B. eine mit Chlor und eine mit Wasserstoff beladene Platinplatte in ganz reine verdünnte Salzsäure, welche vollkommen chlor- und wasserstofffrei ist, oder in ausgekochte verdünnte Schwefelsäure, welche gewiss kein Chlor enthält, so zeigt sich sofort ein Strom, ohne dass man irgendwie annehmen kann, dass im Momente des Einsenkens die auf den Platinblechen angehäuften Gase schon in der Flüssigkeit zur Berührung und Verbindung kämen.

Theilt man das Voltameter durch zwei poröse Scheidewände in drei Abtheilungen, deren äussere die beladenen Elektroden in Chlorwasserstoffsäure enthalten, deren mittlere von einem schnellen Strome von Kochsalzlösung durchströmt ist, so ändert sich das Verhältniss durchaus nicht, obgleich jetzt durch die Strömung in der mittleren Abtheilung das Zu-

---

[1]) Ganz ähnliche Versuche wie die Thl. I, §. 643 erwähnten, sind neuerdings mit demselben Erfolge von Goossens (mit Aluminium), Wied. Ann. 16, p. 551* und von Haga, Wied. Ann. 17, p. 897, 1882* angestellt worden. — [2]) F. Exner, Wien. Ber. 84 [2], 7. Juli 1881*; Wied. Ann. 15, p. 412, 1882*. — [3]) F. Braun, Wied. Ann. 17, p. 594, 1882*. — [4]) Wie z. B. F. Exner gethan hat, Wied. Ann. 6, p. 347, 1879*.

sammentreten der etwa gelösten Gase vollständig verhindert ist. Analog verhalten sich mit Sauerstoff und Wasserstoff beladene Platinplatten in vollkommen ausgekochter verdünnter Schwefelsäure.

Dass auch die in der Lösung zufällig befindlichen, nicht leitenden Gase an der Strombildung durchaus nicht direct theilnehmen, hat Beetz (§. 888 und 891) für den Sauerstoff ganz ausführlich gezeigt. Er wirkt also nicht etwa durch Oxydation der Zinkplatte eines Elementes elektromotorisch.

Analog verhalten sich andere, dem Elektrolyt zugemischte, nichtleitende Substanzen, Wasserstoffsuperoxyd, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff. Sie können nur dadurch ganz secundär die elektromotorische Kraft ändern, dass sie die auf den Elektroden befindlichen elektromotorisch wirkenden Substanzen durch ihre rein chemische Wirkung fortnehmen, resp. sich auf den Elektroden zu einer an der Stromesleitung theilnehmenden Schicht condensiren, wie z. B. Wasserstoff, Chlor auf Platin.

Wir haben auch schon früher erwähnt, dass chemische Processe in einer Kette, welche nicht in äquivalenten Verhältnissen zu den durch den Strom derselben in einem Voltameter vorgehenden Processen verlaufen, sich an der Strombildung nicht primär betheiligen. 1116

Wenn z. B. in der Säure-Alkalikette Becquerel's die beiden Stoffe sich verbinden, geht das Arbeitsäquivalent der dabei erzeugten Wärme durchaus nicht ohne Weiteres in die elektromotorische Kraft der Kette ein. Vielmehr ist immer nur diejenige Wärmemenge zu betrachten, welche der Verbindungswärme der bei der Einheit der Stromintensität etwa aus einem Voltameter mit schwefelsaurem Kali abgeschiedenen Mengen Kali und Schwefelsäure entspricht; der grösste Theil der Verbindungswärme tritt rein local auf und geht so für die in dem ganzen Stromkreise erzeugte Wärme verloren. Wenn in der Kette Platin, geschmolzener Salpeter, Kohle, die Kohle verbrennt, so geht ebenfalls ein grosser Theil der dabei erzeugten Wärme für den Strom verloren, ebenso wenn unamalgamirtes Zink in einer Kette durch die Localströme auf seiner Oberfläche sich unabhängig von dem Hauptstrome der Kette löst.

Wenn ebenso in einer Kette Zink, Zinkvitriollösung, Chlorwasserstoffsäure, essigs. Zinklösung, Zinkvitriollösung, Zink ein Strom entsteht, obgleich die Mischung von essigsaurem Zink und Zinkvitriollösung mit Salzsäure Kälte, die der Zinkvitriol- und essigsauren Zinklösung keine Temperaturänderung hervorruft [1]), so sind es eben auch nicht diese directen Reactionen der einzelnen Flüssigkeiten aufeinander, die einer negativen Arbeitsleistung entsprechen, welche die für die Strombildung nöthige Energie liefern, sondern die im Stromkreise selbst stattfindenden primären Processe.

---

1) *Paalzow*, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 647, 1874.

1117 4) Somit haben wir für die **Strombildung in der Kette** nur noch die event. beim Contact der heterogenen Körper unter einander, der Metalle und Flüssigkeiten erregten Potentialdifferenzen resp. die chemischen Processe zu berücksichtigen, welche in äquivalenten Verhältnissen zu den elektrolytischen Wirkungen ihres Stromes in einem in ihre Schliessung eingeschalteten (Kupfer- oder Silber-) Voltameter vor sich gehen.

1118 Wird in dem Schliessungskreise durch den Contact zweier unveränderlicher Körper, z. B. zweier Metalle, eine Potentialdifferenz bedingt, so muss, wie ich Thl. I, §. 272 nachgewiesen habe, eine solche dem Gesetze der Spannungsreihe folgende Erregung auch zwischen den übrigen in der Schliessung einander berührenden Körper stattfinden. Nimmt man an, dass diese Erregungen durch eine verschieden starke Anziehung der Körper als Ganzes gegen die eine oder andere Elektricität bedingt sind, so heben sie sich in einem geschlossenen Kreise, auch wenn er neben Metallen Elektrolyte enthält, völlig auf. Da sie nur zwischen den Massen der Körper und den Elektricitäten auftreten, können sie auch auf die Richtung des Stromes keinen Einfluss haben. Die Frage, ob es eine Contactelektricität dieser Art giebt, kommt also für die Strombildung nicht in Betracht. Bereits Thl. I, §. 644 haben wir erwähnt, dass zwischen Körpern, die nicht elektrolysirbar sind, und von denen der eine flüssig ist, z. B. Zink, Terpentinöl, Kupfer nur dann ein Strom durch Convection eintreten kann, wenn sich die durch den Contact mit den Metallen erzeugten Ladungen des flüssigen Körpers bis in letzteren hinein erstrecken und die geladenen Theile mechanisch von der einen zur anderen Elektrode gelangen.

1119 Es bleibt also nur die Wirkung der Elektroden des Elementes gegen den zwischen ihnen befindlichen Elektrolyt, resp. der einander berührenden Elektrolyte übrig. Schon §. 1115 und 1116 haben wir ausgeführt, dass auch diese Wirkung nicht auf einer directen chemischen Action auf den Elektrolyt bestehen kann. Wohl aber bedingt die ungleich starke polare Anziehung der Ionen des Elektrolyts durch die Elektroden der Kette eine Richtung der Ionen in den aus ihnen zusammengesetzten Molecülen gegen die Elektroden, welche eintreten muss, ehe der chemisch-galvanische Process beginnen kann. Diese Richtung der Ionen, welche Schönbein als Tendenz zur chemischen Verbindung bezeichnete, muss jedenfalls der Strombildung selbst vorangehen. Sie entscheidet für die Richtung des nachherigen Stromes[1]), welcher hiernach von der Elektrode, an welcher die Wärmetönung der chemischen

---

[1]) Vergleiche auch Bosscha, Lehrbuch 3, p. 230*. Cantoni, Atti della R. Accademia dei Lincei **276**, p. 301, 1879* stellt eine ähnliche Ansicht auf, meint aber, dass nur ein Theil der in der Schliessung circulirenden Wärme im Strome verwerthet würde (vergl. §. 984 die gleiche Annahme von Braun).

Processe am grössten ist, durch den Elektrolyten zu der gegenüberstehenden fliesst. — Für diese Anschauung ist es gleichgültig, ob wir die Ionen des Molecüls der Elektrolyten in demselben ruhend verbunden oder in Schwingungen begriffen ansehen wollen. Dass die letztere Anschauung von Clausius die wahrscheinlichere ist, da schon die schwächsten Ströme die Elektrolyten zersetzen, haben wir bereits §. 1047 erwähnt.

Auf Grund dieser Anschauungen habe ich Thl. I, §. 271 u. flgde. 1121
eine Theorie der Strombildung in der Kette entwickelt, auf welche ich hier verweise. Ich habe daselbst gezeigt, wie die Polarisation der Molecüle des Elektrolyts und der in denselben eingesenkten Elektroden erst zu einem Strome und zu einer Zersetzung des Elektrolyten führen kann, wenn die in den Elektroden vertheilten, dem ihnen benachbarten Ion des Elektrolyten gleichnamigen Elektricitäten sich ausgleichen, resp. entweichen oder auch auf grösseren Flächen ansammeln können, als die Contactflächen der Elektroden und des Elektrolyten sind. Ebendaselbst habe ich nachgewiesen, wie der Verlust an Bewegung, welchen nach dieser Theorie die Ionen des Elektrolyts bei ihrer Abscheidung an den Erregerplatten der Kette erleiden, der Wärmemenge entspricht, die im Schliessungskreise während der Zersetzung eines Aequivalents des Elektrolyts entwickelt wird und dass jene Wärmemenge der elektromotorischen Kraft äquivalent ist. Die Energie, welche überhaupt im Schliessungskreise als Wärme oder in ihren äquivalenten Leistungen auftritt, ist einzig und allein dem chemischen Processe zuzuschreiben.

Hierbei kann eventuell der gesammte chemische Process in der Kette einer Kälteerzeugung entsprechen, wie in der Chlorquecksilberkette von Helmholtz (§. 981). Das Verhalten ist dann ganz analog dem einer mit Aether gespeisten Dampfmaschine, in welcher der Aetherdampf von dem auf gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Dampfkessel zu dem kälteren Condensator übergeht und die zur Verdunstung des Aethers und Arbeitsleistung erforderliche Wärme der Umgebung entnommen sind.

Die Vermuthung, dass etwa nicht die gesammte Energie der primären chemischen Processe für die Strombildung verwendet wird, ist noch nicht erwiesen (vergl. §. 984 u. flgde.).

Welche Vorgänge in diese primären Processe einzubegreifen sind (chemische Verbindung und Ausscheidung, Concentrationsänderung in verschieden concentrirten Lösungen, Occlusion u. s. f.) habe ich schon Thl. II, §. 958 auseinander gesetzt.

Dabei können in verschiedenen Ketten, z. B. Zink verdünnte Schwefelsäure Platin, Zink verdünnte Schwefelsäure Kupfer, die gesammten Wärmetönungen bei Auflösung eines Aequivalentes die gleichen sein (§. 884) und doch braucht die elektromotorische Kraft derselben nicht die gleiche zu sein, da die primären Processe in Folge der verschieden starken *Occlusion, resp. Allotropisirung* der an den negativen Metallen abgeschie-

ist. Ebenso verhält es sich an der Anode. Für dieselbe sei die Arbeit K_2, dann ist daselbst

$$V_2 - V_{02} = G_2 - K_2 \quad \ldots \ldots \ldots \quad 1a)$$

Ueber die Grenze hinaus beginnt die elektrolytische Zersetzung.

Bei diesen Processen sind wiederum von den primären, an der Strombildung Antheil nehmenden, die secundären localen Umwandlungen der Ionen in andere Zustände u. s. f., welche mit den elektrischen Vorgängen direct nichts zu thun haben, sorgfältig abzusondern.

In den constanten Ketten (Metalle in Lösungen derselben Metalle) ändern sich die Verhältnisse an den Elektroden (abgesehen von Concentrationsänderungen) nach der Schliessung der Kette nicht; das elektrische Gleichgewicht besteht in ihnen schon vor der Schliessung an beiden Elektroden. Ist dann in dem geschlossenen Kreise der Kette die Intensität I, der Widerstand der metallischen Leitung R, der des Elektrolyten r, so ist nach dem Ohm'schen Gesetze in beiden

$$(V_1 - V_2) - (G_1 - G_2) - A = - IR$$
$$V_{01} - V_{02} = + Ir$$

oder bei Einsetzen der Werthe aus Gl. 1) und 1a):

$$K_2 - K_1 - A = - I(R + r).$$

Die Verminderung der elektromotorischen Kraft A, d. h. die Polarisation $K_2 - K_1$, welche für $A = 0$ die elektromotorische Kraft in der Schliessung ist, ist also nur von der molecularen Arbeit bei dem elektrolytischen Processe, nicht von den galvanischen Werthen G_1 und G_2 der Elektroden abhängig.

An einer einzelnen Elektrode kann ebenfalls schon vor der Schliessung die Gleichung 1) resp. 1a) erfüllt sein, wenn daselbst das betreffende Ion vernichtet wird, z. B. an einer elektronegativen Elektrode von Platin oder Kohle in Salpetersäure, an einer elektropositiven von Zink in verdünnter Schwefelsäure.

Dient ersteres als positive, letzteres als negative Elektrode, so kann dagegen eine Polarisation durch Sauerstoff oder Wasserstoff und bei schwächeren Kräften ein schnell verschwindender Ladungsstrom und erst dann eine dauernde Zersetzung eintreten, wenn

$$K_2 - K_1 < A = V_1 - V_2 - (G_1 - G_2)$$

wird. Ausser durch diese Processe kann die Grenzschicht an einer negativen Elektrode von Platin, Palladium u. s. f. bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure durch Occlusion des Wasserstoffs beseitigt werden, welcher nach den Versuchen von Crova in diese Metalle allmählich immer tiefer eindringt. Dadurch wird die chemische Arbeit bei der Elektrolyse verringert. — Die Gesetze dieses Eindringens haben wir schon §. 829 erwähnt.

Sind E die angesammelten Elektricitätsmengen, G_1 und G_2 die Arbeiten beim Uebergange der Elektricitätseinheit von dem Metall M_1 und M_2 zu einem Normalmetall, F_1 und F_2 die Oberflächen, C_1 und C_2 die Capacitäten der Oberflächeneinheit der Elektroden, V_1, V_2, V_0 die Potentialwerthe der Elektroden und der Flüssigkeit, ist A die elektromotorische Kraft der Kette, so ist Gleichgewicht, wenn

$$E = F_1 C_1 (V_1 - V_0); \; E = F_2 C_2 (V_2 - V_0); \; (V_1 - G_1) - (V_2 - G_2) = A,$$

woraus folgt:

$$E\left(\frac{1}{F_1 C_1} + \frac{1}{F_2 C_2}\right) = A + G_1 - G_2$$

$$V_1 - V_0 = (A + G_1 - G_2) \frac{F_2 C_2}{F_2 C_2 + F_1 C_1};$$

$$V_2 - V_0 = (A + G_1 - G_2) \frac{F_1 C_1}{F_1 C_1 + F_2 C_2}.$$

Da die wegen der grossen Capacität des Condensators hierbei erforderlichen Elektricitätsmengen $\pm E$ bedeutend sind, so stellt sich die derartige condensatorische Ladung unter Auftreten eines merklichen Ladungsstromes her; dem bei directer Verbindung der Elektroden ein gleicher und entgegengesetzter Entladungsstrom folgt. Nach der Ladung ist in der Schliessung kein Strom vorhanden.

Ein Strom tritt erst ein, wenn die Elektricitäten an den Elektroden beseitigt werden. Dies kann in verschiedener Weise geschehen, so zunächst durch elektrolytische Abscheidung, wobei die Ionen elektrisch neutral werden, indem die Hälfte derselben, z. B. an der Kathode ihr Aequivalent $+E$ abgiebt und dafür das Aequivalent entgegengesetzter $-E$ aus der Kathode aufnimmt, was einer bestimmten elektrischen Arbeit entspricht. Eine zweite moleculare Arbeit K_1 wird geleistet, indem die $+E$ des Kations von ihm losgelöst und dafür $-E$ eingeführt wird. Dann treten noch durch Lösung und Aenderung des Aggregatzustandes Arbeitsleistungen ein, die verschieden sein können, je nachdem das Ion fest niedergeschlagen (Metall), oder als Gas ausgeschieden wird oder auch gelöst bleibt, oder auch auf die Substanzen in der Lösung reagirt (z. B. Kalium daraus den Wasserstoff verdrängt) (vergl. §. 958).

Die gesammte Arbeit beim Uebergange der Einheit der Elektricität, z. B. aus der Kathode in die Flüssigkeit, ist demnach, wenn die Potentialfunction in der Flüssigkeit dicht an der Doppelschicht V_{01} ist

$$V_1 - G_1 + K_1 - V_{01}.$$

Ein Uebergang der Elektricität erfolgt erst, wenn diese Grösse negativ wird. Der Maximalwerth erreicht die Potentialdifferenz in der Doppelschicht, wenn

$$V_1 - V_{01} = G_1 - K_1$$





